

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-172003

(43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.Cl.

C08G 77/448
C08G 64/42
C08G 77/60
G03G 5/05
// C08G 64/04

(21)Application number : 09-343057

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.1997

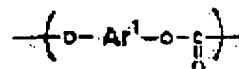
(72)Inventor : HIKOSAKA TAKAAKI

(54) PRODUCTION OF CROSSLINKED POLYCARBONATE RESIN, CROSSLINKED POLYCARBONATE RESIN AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

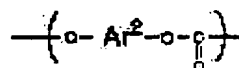
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crosslinked polycarbonate resin which can give a molding excellent in optical properties and mechanical properties, especially, abrasion resistance by hydrosilylating a carbon-carbon-unsaturation-carrying polycarbonate resin by reaction with a silicone compound having at least two silicon-hydrogen bonds in the molecule in the presence of a catalyst.

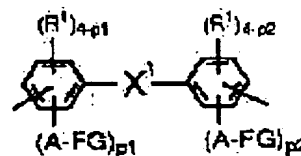
SOLUTION: The carbon-carbon-unsaturation-carrying polycarbonate used is one comprising repeating units of formula I or comprising repeating units of formula I and repeating units of formula II. In formula I, Ar¹ is, for example, a divalent group represented by formula III. In formula III, X¹ is a single bond, -O-, -S- or the like; A is a group of -(CH₂)_h- or the like; h is an integer of 0-6; FG is ethynyl or vinyl; p₁ and p₂ are each an integer of 0-4; R¹ is a hydrogen atom, a 1-12C alkyl or the like. In formula II, Ar² is, for example, a group of formula IV (wherein X² is X¹; R⁶ is R¹; and r is an integer of 0-4). The catalyst used is a transition metal catalyst, a basic catalyst, or a radical chemical species.



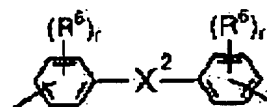
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-172003

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

C 0 8 G 77/448

C 0 8 G 77/448

64/42

64/42

77/60

77/60

G 0 3 G 5/05

1 0 1

G 0 3 G 5/05

1 0 1

// C 0 8 G 64/04

C 0 8 G 64/04

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 97 頁)

(21) 出願番号

特願平9-343057

(22) 出願日

平成9年(1997)12月12日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 彦坂 高明

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 弁理士 京平 正道

(54) 【発明の名称】 架橋ポリカーボネート樹脂の製造法および架橋ポリカーボネート樹脂ならびに電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 電気・電子機器、光学機器などの分野で

有用性の高い架橋ポリカーボネート樹脂の製造に際し、架橋工程においてポリカーボネート樹脂の性能低下を招かない効果的な架橋を行い、殊に耐摩耗性に優れた成形体を得ることのできる架橋ポリカーボネート樹脂の製造方法と、その製法によって得られた架橋ポリカーボネート樹脂、並びにこの架橋ポリカーボネート樹脂を用いた耐久性に優れた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂を、分子内に珪素-酸素結合を2つ以上持つ珪素化合物によりヒドロシル化する架橋ポリカーボネート樹脂の製造方法、及び該方法により得られる架橋ポリカーボネート樹脂、並びに該架橋ポリカーボネート樹脂を含有する感光層を導電性基体上に設けてなる電子写真感光体。

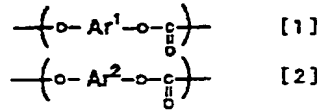
【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂を、遷移金属触媒、塩基系触媒およびラジカル化学種から選択される1種または2種以上の物質の存在下に、同一分子内に珪素-水素結合を2つ以上持つ珪素化合物と反応させてヒドロシリル化することを特徴とする架橋ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項2】 前記炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂が、下記一般式〔1〕で表される繰返し単位(1)、または一般式〔1〕で表される繰返し単位(1)および一般式〔2〕で表される繰返し単位

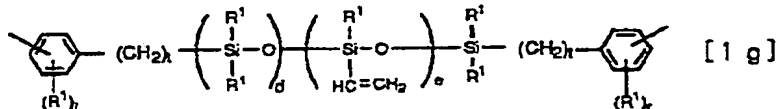
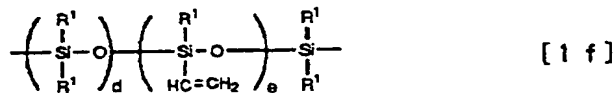
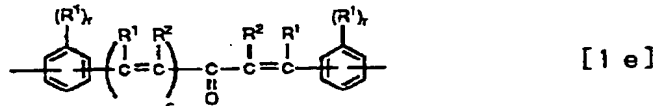
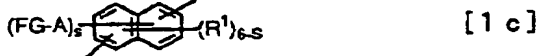
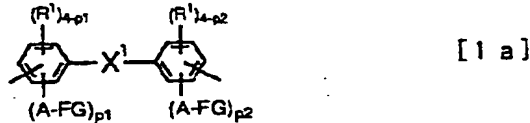
(2)を有するポリカーボネート樹脂である請求項1記載の架橋ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【化1】



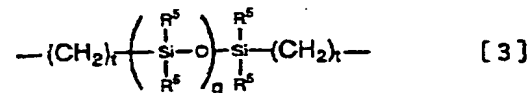
【式〔1〕中、Ar¹は、

【化2】



(式〔1a〕中のX¹は、単結合、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CR³R⁴- (ただし、R³、R⁴は各々独立に水素原子、炭素数1~12のアルキル基、トリフルオロメチル基または炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基である)、炭素数5~12の置換もしくは無置換のシクロアルキル基、炭素数2~12の置換もしくは無置換のα、ω-アルキレン基、9,9-フルオレニリデン基、1,8-メンタンジイル基、2,8-メンタンジイル基、置換もしくは無置換のピラジリデン基、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリーレン基または下記一般式〔3〕、

【化3】



(式〔3〕中のR⁵は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリーロキシ基であり、tは0~6の整数である)で表される基であり、式〔1a〕~〔1c〕中のAは、-(CH₂)_s、-O- (CH₂)_s、-CO- (CH₂)_s、-COO- (CH₂)_sで表される基 (ただしhは0~6の整数であ

0の整数でかつ $n+m$ が2~200の整数であり、 $u+v$ が0~200の整数であり、 w は0~6の整数である]

【請求項4】 前記遷移金属触媒が、鉄触媒、ルテニウム触媒、コバルト触媒、ロジウム触媒、イリジウム触媒、ニッケル触媒、パラジウム触媒および白金触媒から選択される1種または2種以上の触媒である請求項1~3のいずれかに記載の架橋ポリカーボネートの製造方法。

【請求項5】 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂を、遷移金属触媒、塩基系触媒およびラジカル化学種から選択される1種または2種以上の物質の存在下に、同一分子内に珪素-水素結合を2つ以上持つ珪素化合物と反応させてヒドロシリル化してなる架橋ポリカーボネート樹脂。

【請求項6】 導電性基体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層に請求項5記載の架橋ポリカーボネート樹脂を含有していることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、機械的性質や光学的性質、電子写真特性に優れた架橋ポリカーボネート樹脂を製造する方法、およびその方法で製造された架橋ポリカーボネート樹脂に関するものである。また、本発明は、この架橋ポリカーボネート樹脂を感光層中のバインダー樹脂として含有する耐久性に優れた電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネート樹脂は、機械的性質や熱的性質、電気的性質に優れていることから、様々な産業分野において成形品の素材に用いられてきた。近年、さらにこのポリカーボネート樹脂の光学的性質などをも併せて利用した機能的な製品の分野においても多用されている。このような用途分野の拡大に伴って、ポリカーボネート樹脂に対する要求性能も多様化している。このような要請に応えるためには、従来から用いられてきた2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンや1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどを原料とするポリカーボネート樹脂のみでは充分な対応ができないことがあることから、様々な化学構造を有するポリカーボネート樹脂が提案されてきている。しかしながら、各種の用途毎に特有の要求特性があることから、それら要請を満足する性能を具備するポリカーボネート樹脂の開発が求められている。

【0003】 このような機能的な製品として、ポリカーボネート樹脂を有機電荷発生材料や電荷輸送材料用のバインダー樹脂とする感光層を導電性基体上に形成した有機電子写真感光体がある。この電子写真感光体としては、従来、セレンや α -シリコンなどの無機光導電性材

料を用いたものが使用されていたが、最近では、前記有機電子写真感光体の性能が向上したことから、その使用割合が拡大している。

【0004】 この有機電子写真感光体には、適用される電子写真プロセスに応じて、所定の感度や電気特性、光学特性を備えていることが要求される。この電子写真感光体は、その感光層の表面に、コロナ帯電、トナー現像、紙への転写、クリーニング処理などの操作が繰返し行われるため、これら操作を行う度に電氣的、機械的な外力が加えられる。したがって、長期間にわたって電子写真の画質を維持するためには、電子写真感光体の表面に設けた感光層に、これら外力に対する耐久性が要求される。

【0005】 このような要請に応えるため、有機電子写真感光体のバインダー樹脂としては、感光層に用いる電荷輸送物質との相溶性がよく光学特性も良好なポリカーボネート樹脂が使用されてきた。しかしながら、従来、このポリカーボネート樹脂として、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンや、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどを原料とするものが使用されてきたが、耐久性の点で充分に満足できなかった。このようなことから、例えば特開平4-291348号公報では、バインダー樹脂として炭素-炭素不飽和結合を有する架橋性のポリカーボネート樹脂を用い、これを含む感光層を導電性基体に塗布した後に、該架橋性ポリカーボネート樹脂を架橋させた電子写真感光体が提案されている。ところで、この場合、該架橋性ポリカーボネート樹脂にラジカル開始剤を加えて架橋反応を行うので、ここで発生したラジカルにより、ポリカーボネート樹脂の分子鎖が切断を受けたり、化学変化を受けて黄変することがあるという問題がある。また、ここで発生したラジカルにより、このバインダー樹脂に含有させてある電荷輸送物質が化学変化を受けて、その性能の低下を招くという問題もある。したがって、これら分子切断や化学変化に伴う電子写真感光体の性能や耐久性の低下のため、充分に満足できるには至っていなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の事情に基づいてなされたものであり、光学的性質や機械的性質、ことに耐摩耗性に優れた成形品を得ることのできる架橋ポリカーボネート樹脂とその製造方法を提供することを目的とするものである。さらに、この架橋ポリカーボネート樹脂を有機電子写真感光体用のバインダー樹脂として用いた耐久性に優れた電子写真感光体を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂に、分子内に2

つ以上の珪素-水素結合を有する珪素化合物を反応させヒドロシリル化した架橋ポリカーボネート樹脂が、光学的性質や機械的性質、ことに耐摩耗性に優れたものであることを見出した。さらに、この架橋ポリカーボネート樹脂を有機電子写真感光体用のバインダー樹脂に用いると、耐久性に優れた電子写真感光体を得られることを見出し、これら知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂を、遷移金属触媒、塩基系触媒およびラジカル化学種から選択される1種または2種以上の物質の存在下に、同一分子内に珪素-水素結合を2つ以上持つ珪素化合物と反応させてヒドロシリル化することを特徴とする架橋ポリカーボネート樹脂の製造方法。

(2) 前記炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂が、下記一般式〔1〕で表される繰返し単位

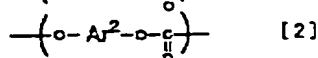
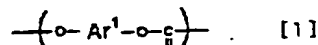
(1)、または一般式〔1〕で表される繰返し単位

(1) および一般式〔2〕で表される繰返し単位 (2)

を有するポリカーボネート樹脂である上記 (1) 記載の架橋ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【0009】

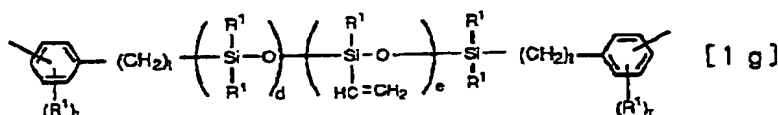
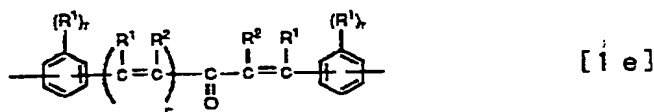
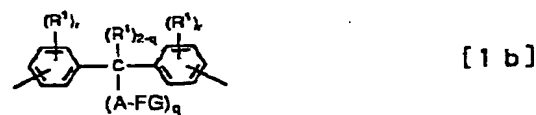
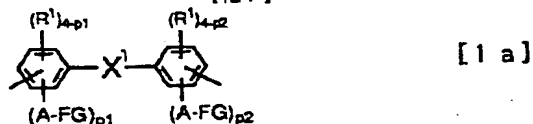
〔化6〕



【0010】〔式〔1〕中、 Ar^1 は、

【0011】

〔化7〕

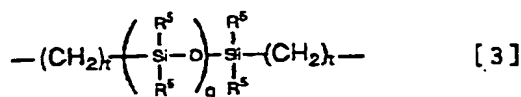


【0012】〔式〔1a〕中の X^1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CR}^3-\text{R}^4-$ （ただし、 R^3 、 R^4 は各々独立に水素原子、炭素数1~12のアルキル基、トリフルオロメチル基または炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基である）、炭素数5~12の置換もしくは無置換のシクロアルキリデン基、炭素数2~12の置換もしくは無置換の α 、 ω -アルキレン基、9、9-フルオレニリデン

基、1, 8-メンタンジイル基、2, 8-メンタンジイル基、置換もしくは無置換のピラジリデン基、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリーレン基または下記一般式〔3〕、

【0013】

〔化8〕



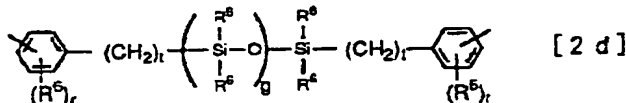
【0014】(式[3]中の R^5 は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリールオキシ基であり、 t は0～6の整数である)で表される基であり、式[1a]～[1c]中のAは、 $-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_b-$ 、 $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_b-$ で表される基(ただし b は0～6の整数である)であり、FGは、エチニル基またはビニル基であり、 p^1 、 p^2 は0～4の整数(ただし $p^1 + p^2$ は1～8の整数である)であり、 q は1または2であり、 s は1～6の整数であり、式[1d]中のYは少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を持つ炭素数2～1

2の鎖状または環状の炭化水素基を置換基として有する炭素数5～12のシクロアルキリデン基であり、式[1a]～[1g]中の R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリールオキシ基であり、 R^2 は R^1 と同一の基であるが R^2 同士が炭素数1～10の炭化水素基で結合されていてもよく、式[1e]中の c は0または1であり、式[1f] [1g]中の e は1～200の整数であり、かつ $d+e$ の合計が1～200の整数であり、 r は各々独立に0～4の整数であり、 t は各々独立に0～6の整数であり、 g は0～200の整数である)で表される二価の基であり、一般式[2]中のAr

2 は、

【0015】

【化9】



【0016】(式[2a]～[2d]中の X^2 、 R^6 、 r 、 t 、 g は、前記 X^1 、 R^1 、 r 、 t 、 g と同じ意味を有し、 k は0～6の整数である)で表される基である。]

(3) 前記同一分子内に珪素-水素結合を2つ以上持つ

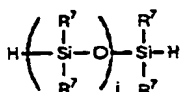
珪素化合物が、下記一般式[4a]～[4f]で表されるものである上記(1)または(2)記載の架橋ポリカーボネートの製造方法。

【0017】

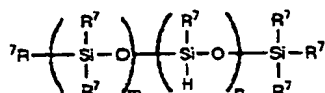
【化10】



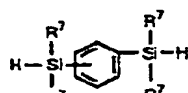
[4 a]



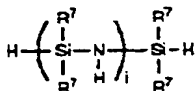
[4 b]



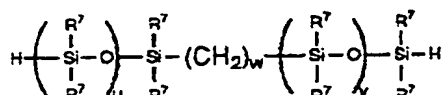
[4 c]



[4 d]



[4 e]



[4 f]

【0018】【式[4a]～[4f]中のR⁷は、前記R¹と同じ意味を有し、iは0～200の整数であり、nは2～100の整数でかつn+mが2～200の整数であり、u+vが0～200の整数であり、wは0～6の整数である。】

(4) 前記遷移金属触媒が、鉄触媒、ルテニウム触媒、コバルト触媒、ロジウム触媒、イリジウム触媒、ニッケル触媒、パラジウム触媒および白金触媒から選択される1種または2種以上の触媒である上記(1)～(3)のいずれかに記載の架橋ポリカーボネートの製造方法。

(5) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂を、遷移金属触媒、塩基系触媒およびラジカル化学種から選択される1種または2種以上の物質の存在下に、同一分子内に珪素-水素結合を2つ以上持つ珪素化合物を反応させてヒドロシリル化してなる架橋ポリカーボネート樹脂。

(6) 導電性基体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層に上記(5)記載の架橋ポリカーボネート樹脂を含有していることを特徴とする電子写真感光体。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の架橋ポリカーボネート樹脂は、炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂に、同一分子内に珪素-水素結合を2つ以上持つ珪素化合物を反応させることによって製造することができる。ここで用いる炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂としては、ポリカーボネート樹脂を構成する繰返し単位として、その主鎖、側鎖あるいは末端に炭素-炭素不飽和結合を有するものであればよく、単独

重合体であっても共重合体であってもよい。また、その重合体鎖は、直鎖状、分岐状、環状のいずれの構造を有するものであってもよく、さらに、合成時に末端停止剤や分岐剤を用いることにより、特殊な末端構造や特殊な分岐構造が導入されたものであってもよい。

【0020】このような炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂を製造する方法については、例えば、炭酸エステル形成性化合物としてホスゲンなどを用い、適当な酸結合剤の存在下に、炭素-炭素不飽和結合を持つ二価フェノールを単独で、あるいは炭素-炭素不飽和結合を持つ二価フェノールと炭素-炭素不飽和結合を持たない二価フェノールとを反応させる方法、あるいは、炭酸エステル形成性化合物としてビスアリールカーボネートを用い、エステル交換反応を行う方法などを採用すればよい。この炭素-炭素不飽和結合を持つ二価フェノールは、1種単独でも2種以上を併用してもよく、また炭素-炭素不飽和結合を持たない二価フェノールについても1種単独でも2種以上を併用してもよい。これら反応は、必要に応じて末端停止剤および/または分岐剤の存在下で行われる。

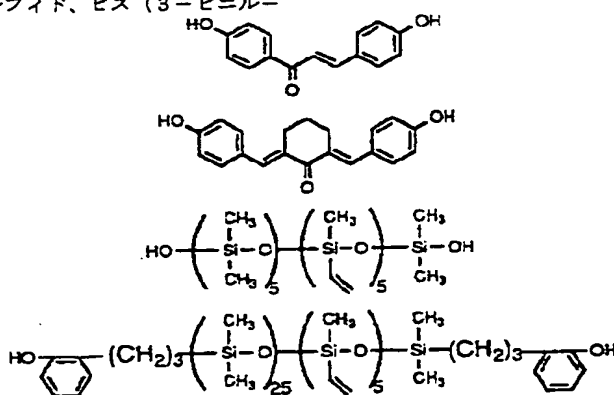
【0021】この炭素-炭素不飽和結合を持つ二価フェノールとしては、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジビニルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラアリル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-ビニル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 1'-ビス(3-ビニル-4-ヒドロキシフェ

ニル) エタン、1, 1-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、2, 2-ビス (3-ビニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-ビニル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル) プロパン、2, 2-ビス [3- (3-ブテニル) -4-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [3- (4-ペンテニル) -4-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [3- (5-ヘキセニル) -4-ヒドロキシフェニル] プロパン、2- (4-ヒドロキシフェニル) -2- (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジアリル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-ビニル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、3, 3-ビス (3-ビニル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、3, 3-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1-ビス (3-ビニル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、ビス (3-ビニル-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (3-ビニル-4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (3-ビニル-

4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (3-ビニル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、3, 3'-ジビニル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシベンザルアセトフェノン、9, 9-ビス (3-ビニル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) フルオレン、1, 3-ビス [2- (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス [2- (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) プロピル] ベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-4-アリルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシ-3-アリルビフェニル、2, 7-ジヒドロキシ-3, 6-ジアリルナフタレン、4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 6-ヘプタジエン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-ブテン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-プロペン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-ビニルシクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-アリルシクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2- (1-シクロヘキセニル) シクロヘキサン、さらに次式で表される化合物などが挙げられる。

【0022】

【化11】



【0023】これら二価フェノールの中でも、好ましいものとしては、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロパン、2, 7-ジヒドロキシ-3, 6-ジアリルナフタレン、1, 1-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2-アリル-1, 1-ビス (4-ヒド

ロキシフェニル) シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシベンザルアセトフェノンなどが挙げられる。

【0024】また、前記の炭素-炭素不飽和結合を持たない二価フェノールとしては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジヒド

ロキシ-3, 3'-ジシクロヘキシルビフェニルなどの
 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル類; ビス(4-ヒド
 ロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニ
 ル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニ
 ル)フェニルメタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキ
 シフェニル)メタン、ビス(3-ノニル-4-ヒドロキ
 シフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒ
 ドロキシフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジプロモ
 4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-クロロ
 4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-フルオロ
 4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ter
 t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタ
 ン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2-ヒド
 ロキシフェニル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビ
 ス(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)メタン、ビス
 (2-ヒドロキシ-4-メチル-6-tert-ブチル
 フェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-4, 6-ジ
 メチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキ
 シフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフ
 ェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニ
 ル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロ
 キシ-3-メチルフェニル)-1-フェニルエタン、
 1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニ
 ル)-1-フェニルエタン、2-(4-ヒドロキシ-3
 -メチルフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)
 -1-フェニルエタン、1, 1-ビス(2-tert-
 ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタ
 ン、1-フェニル-1, 1-ビス(3-フルオロ-4-
 ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(2-ヒド
 ロキシ-4-メチルフェニル)エタン、2, 2-ビス
 (4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス
 (4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス
 (2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、
 2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)
 プロパン、2, 2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒド
 ロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-sec
 -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2
 -ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロ
 パン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロ
 キシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-クロロ
 4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3
 -フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,
 2-ビス(3-プロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロ
 パン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチ
 ルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(2-tert-
 ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパ
 ン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロ
 フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ
 3, 5-ジフルオロフェニル)プロパン、2, 2-ビス
 (4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパ

ン、2, 2-ビス(3-プロモ-4-ヒドロキシ-5-
 クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒド
 ロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフル
 オロプロパン、2, 2-ビス(2-ヒドロキシ-4-s
 ec-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-
 ヒドロキシ-4, 6-ジメチルフェニル)プロパン、
 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,
 2-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン
 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチル
 プロパン、1, 1-ビス(2-tert-ブチル-4-
 ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2-メチルプロパ
 ン、1, 1-ビス(2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-
 メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(2-tert
 -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタ
 ン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-
 tert-ペンチルフェニル)ブタン、2, 2-ビス
 (4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)ブタ
 ン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモ
 フェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェ
 ニル)-3-メチルブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロ
 キシフェニル)-3-メチルブタン、3, 3-ビス(4
 -ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-
 ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒ
 ドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(2-ter
 t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)
 ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オ
 クタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナ
 ン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、
 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタ
 ン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘ
 キサン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフ
 ェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキ
 シ-3, 5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン、1,
 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニ
 ル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-フェニル-4
 -ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス
 (4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル
 シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒド
 ロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキ
 サンなどのビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類; ビ
 ス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-フ
 ルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのビス
 (4-ヒドロキシフェニル)エーテル類; ビス(4-ヒ
 ドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-メチル-4
 -ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのビス(4-ヒ
 ドロキシフェニル)スルフィド類; ビス(4-ヒドロキ
 シフェニル)スルホキシド、ビス(3-メチル-4-ヒ
 ドロキシフェニル)スルホキシドなどのビス(4-ヒド
 ロキシフェニル)スルホキシド類; ビス(4-ヒドロキ
 シフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロ

キシフェニル) スルホン、ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) スルホンなどのビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン類; 4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン類; 9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレンなどのビス (ヒドロキシフェニル) フルオレン類; 4, 4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニルなどのジヒドロキシ-p-ターフェニル類; 4, 4'-ジヒドロキシ-p-クォーターフェニルなどのジヒドロキシ-p-クォーターフェニル類; 2, 5-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ピラジン、2, 5-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 6-ジメチルピラジン、2, 5-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2, 6-ジエチルピラジンなどのビス (ヒドロキシフェニル) ピラジン類; 1, 8-ビス (4-ヒドロキシフェニル) メンタン、2, 8-ビス (4-ヒドロキシフェニル) メンタン、1, 8-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メンタン、1, 8-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メンタンなどのビス (ヒドロキシフェニル) メンタン類; 1, 4-ビス [2- (4-ヒドロキシフェニル) -2-プロピル] ベンゼン、1, 3-ビス [2- (4-ヒドロキシフェニル) -2-プロピル] ベンゼンなどのビス [2- (4-ヒドロキシフェニル) -2-プロピル] ベンゼン類; 1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類; レゾルシン、ヒドロキノン、カテコールなどのジヒドロキシベンゼン類; α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス [3- (2-ヒドロキシフェニル) プロピル] ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類; 1, 1, 8, 8-テトラヒドロ-1, 8-ジヒドロキシパーフルオロオクタン、1, 1, 6, 6-テトラヒドロ-1, 6-ジヒドロキシパーフルオロヘキサンなどのジヒドロパーフルオロアルカン類などが挙げられる。

【0025】これら各種の二価フェノール類の中でも、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル) プロパン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、2, 2-ビス (3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、9, 9-ビス (4-ヒドロキ

シ-3-メチルフェニル) フルオレン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル) 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 α , ω -ビス [3- (2-ヒドロキシフェニル) プロピル] ポリジメチルシロキサン、レゾルシン、2, 7-ジヒドロキシナフタレンなどが好ましく、特に2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンが好ましい。

【0026】前記末端停止剤としては、一価のカルボン酸とその誘導体や、一価のフェノールを用いることができる。例えば、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-グミルフェノール、p-パーフルオロニルフェノール、p- (パーフルオロニルフェニル) フェノール、p- (パーフルオロキシルフェニル) フェノール、p-tert-ブチルオロブチルフェノール、1- (P-ヒドロキシベンジル) パーフルオロデカン、p- [2- (1H, 1H-パーフルオロトリドデシルオキシ) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル] フェノール、3, 5-ビス (パーフルオロヘキシルオキシカルボニル) フェノール、p-ヒドロキシ安息香酸パーフルオロドデシル、p- (1H, 1H-パーフルオロオクチルオキシ) フェノール、2H, 2H, 9H-パーフルオロノナン酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-プロパノールなどが好適に用いられる。これら末端停止剤の添加割合は、共重合組成比として、1~30モル%、さらに好ましくは1~10モル%であり、この割合が30モル%を超えると機械的強度の低下を招くことがあり、1モル%未満であると成形性の低下を招くことがある。

【0027】また、分岐剤の具体例としては、フロログリシン、ピロガロール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス (4-ヒドロキシフェニル) -2-ヘプテン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス (4-ヒドロキシフェニル) -3-ヘプテン、2, 4-ジメチル-2, 4, 6-トリス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、1, 3, 5-トリス (2-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (4-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、トリス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、2, 2-ビス [4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル] プロパン、2, 4-ビス [2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-プロピル] フェノール、2, 6-ビス (2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -4-メチルフェノール、2- (4-ヒドロキシフェニル) -2- (2, 4-ジヒドロキシフェニル) プロパン、テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、テトラキス [4- (4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] フェノキシメタン、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、シアマル酸、3, 3-

ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドール、3,3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール、5-クロロイサチン、5,7-ジクロロイサチン、5-プロモイサチンなどが挙げられる。

【0028】これら分岐剤の添加量は、共重合組成比で30モル%以下、好ましくは5モル%以下であり、これが30モル%を超えると成形性の低下を招くことがある。炭酸エステル形成性化合物としては、ホスゲンなどの各種ジハロゲン化カルボニルや、クロロホルメートなどのハロホルメート、炭酸エステル化合物などを用い、
10 酸結合剤の存在下に重合を行う反応は、通常、溶媒中で行う。ホスゲンなどのガス状の炭酸エステル形成性化合物を使用する場合、これを反応系に吹き込む方法が好適に採用できる。この炭酸エステル形成性化合物の使用割合は、反応の化学量論比(当量)を考慮して適宜調整すればよい。

【0029】酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物や、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、ピリジンなどの有機塩基、あるいはこれらの混合物を用いることができる。
20 この酸結合剤の使用割合も反応の化学量論比(当量)を考慮して適宜調整すればよい。具体的には、原料の二価フェノールの水酸基1モル当たり、1当量もしくはそれより過剰量、好ましくは1~5当量の酸結合剤を使用すればよい。

【0030】ここで用いる溶媒としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素や、塩化メチレン、クロロホルム、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、アセトフェノンなどが好適なものとして挙げられる。これら溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、互いに混ざり合わない2種の溶媒を用いて界面重合反応を行ってもよい。

【0031】また、前記触媒としては、トリメチルアミンや、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリンなどの三級アミン、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどの四級アンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどの四級ホスホニウム塩などが好適である。

【0032】さらに、所望により、この反応系に亜硫酸

ナトリウムやハイドロサルファイドなどの酸化防止剤を少量添加してもよい。つぎに、前記重合反応を行う際の反応条件については、反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは5~40℃であり、反応圧力は減圧、常圧、加圧のいずれでもよいが、通常は常圧もしくは反応系の自圧程度の加圧下に行うことができる。反応時間については、反応温度により左右されるが、0.5時間~10時間、好ましくは1時間~2時間程度である。

【0033】得られるポリカーボネート樹脂の分子量の調節をするには、例えば前記反応条件の選択、前記末端停止剤や分岐剤の使用量の増減などにより行うことができる。また、場合によっては、得られた重合体に適宜物理的処理(混合、分画など)および/または化学的処理(ポリマー反応、部分分解処理など)を施して所望の分子
量範囲のものを得るようにしてもよい。

【0034】このポリカーボネート樹脂の製造法は、様々な態様で実施可能であり、例えば炭素-炭素不飽和結合を有する二価フェノールおよび/または炭素-炭素不飽和結合を有さない二価フェノールとホスゲンなどを反応させて、ポリカーボネートオリゴマーを製造し、
20 ついでこのポリカーボネートオリゴマーに、上記の炭素-炭素不飽和結合を有する二価フェノールおよび/または炭素-炭素不飽和結合を有さない二価フェノールを、前記溶媒および酸結合剤のアルカリ水溶液の混合液の存在下に反応させる方法を採用してもよい。また、前記の炭素-炭素不飽和結合を有する二価フェノールおよび/または炭素-炭素不飽和結合を有さない二価フェノールとホスゲンを、前記溶媒とアルカリ水溶液との混合液中で反応させる方法を採用してもよい。通常は、前者の、予めポリカーボネートオリゴマーを製造する方法が効率的であることから好ましい。

【0035】ポリカーボネートオリゴマーを製造するには、まず、アルカリ水溶液に炭素-炭素不飽和結合を有する二価フェノールおよび/または炭素-炭素不飽和結合を有さない二価フェノール(必要に応じて分岐剤を含めて)を溶解し、二価フェノールのアルカリ水溶液を調製する。ついで、このアルカリ水溶液と塩化メチレンなどの有機溶媒との混合液に、ホスゲンを導入して反応させ、炭素-炭素不飽和結合を有する二価フェノールおよび/または炭素-炭素不飽和結合を有さない二価フェノールのポリカーボネートオリゴマーを合成する。
40 ついで、反応溶液を水相と有機相とに分離し、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機相を得る。この際、アルカリ水溶液のアルカリ濃度は、1~15重量%の範囲が好ましく、また有機相と水相との容積比は、10:1~1:10、好ましくは5:1~1:5の範囲である。反応温度は、冷却下に通常0~70℃、好ましくは5~65℃であり、反応時間は15分間~4時間、好ましくは30分間~3時間程度である。このようにして得られるポリカーボネートオリゴマーの平均分子量は2000以下、

重合度は、通常20以下、好ましくは2~10量体のものである。

【0036】このようにして得られるポリカーボネートオリゴマーを含む有機相に、前記炭素-炭素不飽和結合を有する二価フェノールおよび/または炭素-炭素不飽和結合を有さない二価フェノールを加えて反応させる。反応温度は、通常10~50℃、好ましくは20~40℃であり、反応時間は、通常30分間~2時間程度である。この反応にあたって、炭素-炭素不飽和結合を有する二価フェノールおよび/または炭素-炭素不飽和結合を有さない二価フェノールは有機溶媒溶液および/またはアルカリ水溶液として添加するのが望ましい。その添加順序については、特に制限はない。なお、触媒、末端停止剤および分枝剤などは、上記の製造法において、必要に応じて、ポリカーボネートオリゴマーの製造時、その後の高分子量化の反応時のいずれか、またはその両方において添加して用いることができる。

【0037】このようにして得られる炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂は、前記一般式

【1】で表される繰返し単位(1)からなる単重合体あるいは前記一般式【1】で表される繰返し単位(1)および一般式【2】で表される繰返し単位(2)とからなる共重合体である。これら式【1】および【2】で表されるポリカーボネート樹脂について、さらに具体的に述べると、前記式【1】~【4f】において示す $X^1 \sim X^2$ 、 $R^1 \sim R^6$ が表わす炭素数1~10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、2-ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などが挙げられ、また炭素数6~12のアリール基としては、フェニル基、トリル基、スチル基、ビフェニル基、ナフチル基などが挙げられ、炭素数1~12のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、2-ブトキシ基、 t -ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基などが挙げられ、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、トリルオキシ基、スチルオキシ基、ナフチルオキシ基、ビフェニルオキシ基などが挙げられる。また、Yが表わす少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を持つ炭素数2~12の鎖状または環状の炭化水素基を置換基として有する炭素数5~12のシクロアルキリデン基としては、2-ビニル-1, 1-シクロヘキシリデン基、2-アリル-1, 1-シクロヘキシリデン基、2-(1-シクロヘキセニル)-1, 1-シクロヘキシリデン基、2-ビニル-1, 1-シクロペンチリデン基、2-アリル-1, 1-シクロペンチリデン

基、2-(1-シクロヘキセニル)-1, 1-シクロペンチリデン基などが挙げられる。

【0038】前記炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂が、前記繰返し単位(1)と繰返し単位(2)からなる共重合体である場合には、繰返し単位(1)のモル比 $[(1)/(1)+(2)]$ が、0.01以上、好ましくは0.05~0.3である。このモル比が、0.01未満では、これを架橋させた際の架橋密度が低く、機械的強度の向上効果の発現が十分に得られないことがある。

【0039】また、このポリカーボネート樹脂には、本発明の目的達成を阻害しない範囲でこれら繰返し単位(1)および(2)のほか、前記式【2】、【3】で規定した以外の構造単位を有するポリカーボネート単位や、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリシロキサン構造を有する単位を含有しているものであってもよい。

【0040】そして、このポリカーボネート樹脂は、塩化メチレンを溶媒とする0.5g/デシリットルの濃度、20℃の温度で測定した還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ が0.01~10デシリットル/gであるものが好ましい。この還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ が、0.01デシリットル/g未満であると、架橋後の機械的強度が充分でないことがある。また、10デシリットル/gを超えるものでは成形加工性が充分でないことがあり、また、溶液とした際の粘度が上昇して、後述の電子写真感光体のバインダー樹脂として用いる際には、塗工液の塗布による電子写真感光体の製造が困難になることがある。

【0041】本発明の方法においては、前記炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂を、遷移金属触媒、塩基系触媒およびラジカル化学種から選択される1種または2種以上の物質の存在下、同一分子内に珪素-水素結合を2つ以上持つ珪素化合物と反応させてヒドロシリル化する。ここで用いる珪素化合物は、前記式【4a】~【4f】で表される化合物であり、具体的な化合物としては、例えばジメチルシラン、ジエチルシラン、ジフェニルシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7-オクタメチルトetraシロキサン、1, 1, 1, 1, 3, 3, 5, 7, 7-オクタメチルトetraシロキサン、1, 1, 1, 1, 3, 3, 5, 7, 7, 7-ノナメチルトetraシロキサン、1, 4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 2-ビス(1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン)エタン、 α , ω -ジヒドロポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルヒドロジェンシロキサン、メチルトリス(ジメチルシロキシ)シランなどが挙げられる。

【0042】これらシラン化合物の添加量については、

前記ポリカーボネート樹脂中の炭素-炭素不飽和結合のモル数に対して、シラン化合物中の珪素-水素結合のモル数が0.01~100当量、好ましくは0.5~2当量の範囲となる配合比を選定するのがよい。この配合比が0.01当量未満となる添加量では、ポリカーボネート樹脂の架橋による機械的物性の向上が不充分であり、また、100当量を超える配合比で添加すると、過剰に存在するシラン化合物の一部がポリカーボネート結合と反応してその重合体鎖が切断されるようになり、架橋に伴う機械的物性の向上効果が低減することがある。

【0043】また、前記ヒドロシリル化反応に用いる触媒としては、上記のとおり遷移金属触媒、塩基系触媒およびラジカル化学種を用いることができるが、これらの中でも、遷移金属触媒が反応の収率、副反応の少なさならびに触媒添加量の少なさから最も好ましい。この遷移金属触媒の中でも、周期律表の第VII族~第X族の遷移金属触媒が好ましく、具体的には、鉄触媒 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、ルテニウム触媒 $[\text{RuCl}_3]$ 、コバルト触媒 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、ロジウム触媒 $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ 、 $(\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl})_2$ 、イリジウム触媒 $[\text{IrCl}_3]$ 、ニッケル触媒 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}]$ 、 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ 、パラジウム触媒 $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$ 、 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 、白金触媒 $[\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、 $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ 、 $(\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2)_2$ 、 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cl}_2$ 、 $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ 、 K_2PtCl_4 、 $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pt}-\text{C}$ 、白金-1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体、白金カルボニル錯体、白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体などが挙げられる。これらの中でも、Speier触媒 $(\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{イソプロパノール溶液})$ および白金-1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体がとくに好ましい。

【0044】また、塩基系触媒としては、例えばトリメチルアミンやトリエチルアミンなどの各種トリアルキルアミンを用いることができる。さらに、ラジカル化学種としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリルなどのパーオキシドを用いることができる。

【0045】そして、これら触媒の添加量は、前記ポリカーボネート樹脂の炭素-炭素不飽和結合に対し、1wtPPM~1wt%、好ましくは100~1000wtPPMの範囲において、反応性を考慮して適宜選択する。この触媒の添加量が、1wtPPM未満であると反応速度が遅く、架橋反応が進行しないことがある。またこれが1wt%を超えると得られる製品が着色するおそれがあるので、上記範囲内とするのが適当である。

【0046】さらに、この反応時の温度は、20~20

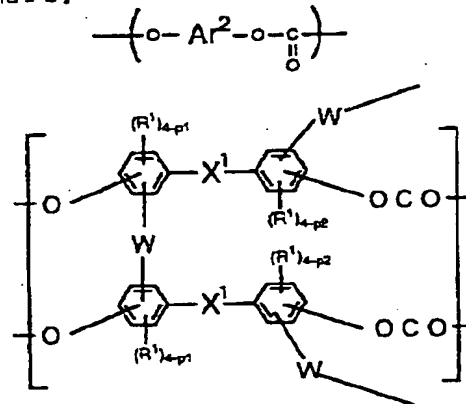
0℃、好ましくは50~150℃において行うのが適している。反応温度を20℃よりも低くすると、反応速度が低下し、またこれを200℃以上で行ってもそれに見合う効果はなく、かえって不経済である。反応時間については、1秒間~24時間、好ましくは1分間~12時間である。この反応時間を1秒間未満としたのでは十分に反応が進行しないことがあり、また24時間を超える時間をかけるのは経済的でない。

【0047】このようにして得られる本発明の架橋ポリカーボネート樹脂は、例えば、前記同一分子内に珪素-水素結合を2つ以上持つ珪素化合物において、1つの珪素-水素結合が、前記炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の分子鎖中の炭素-炭素不飽和結合と結合し、また、2つ目以降の珪素-水素結合が、別のポリカーボネート分子鎖中の炭素-炭素不飽和結合と結合した形態の結合部位を有し、このような結合部位が数多くのポリカーボネート分子鎖の間に形成されている。

【0048】本発明の架橋ポリカーボネート樹脂の架橋構造は、架橋に用いる炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の化学構造、とくに不飽和結合のポリカーボネート分子鎖への結合部位とその数、前記珪素化合物の化学構造によって、様々な形態を有するものとなっている。本発明の架橋ポリカーボネート樹脂の構造について、具体例を示すと、たとえば下記のものがある。

【0049】

【化12】

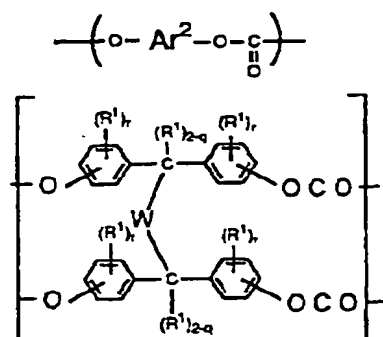


W: ケイ素を含む二価以上の基

【0050】

【化13】

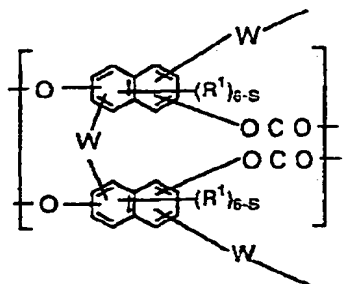
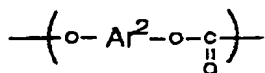
25



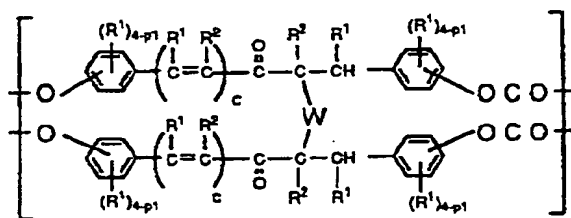
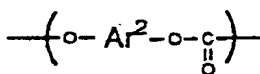
W: ケイ素を含む二価以上の基

【0051】

【化14】



W: ケイ素を含む二価以上の基



W: ケイ素を含む二価以上の基

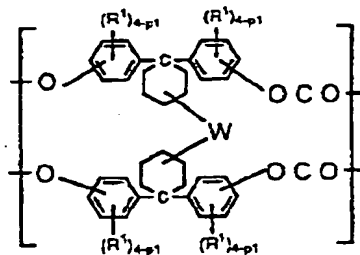
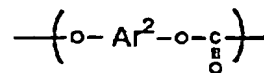
【0054】

【化17】

26

【0052】

【化15】



W: ケイ素を含む二価以上の基

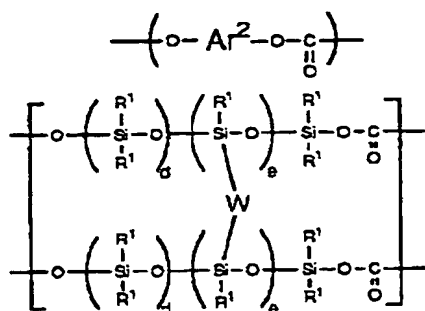
【0053】

【化16】

20

27

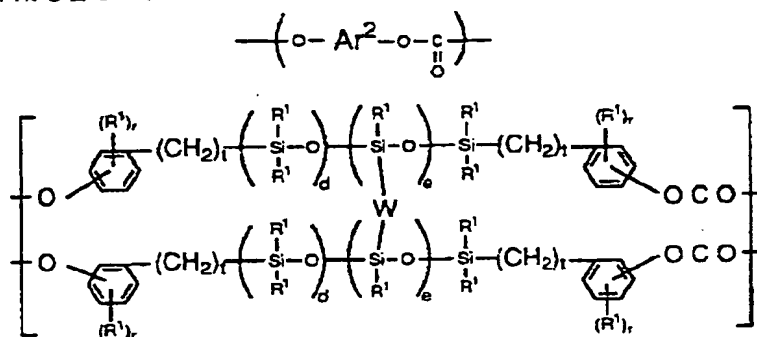
28



【0055】
【化18】

10

W: ケイ素を含む二価以上の基



W: ケイ素を含む二価以上の基

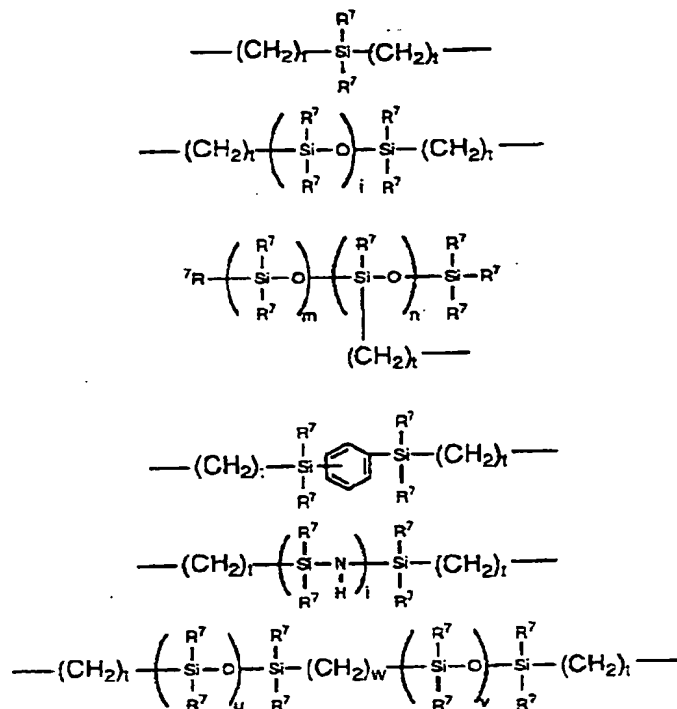
【0056】【上記式中、 Ar^2 、 X^1 、 R^1 、 R^2 、
p、q、r、s、c、d、e、tは、前記式【1】～
【2d】におけるものと同じ意味を有し、Wは、

【0057】
【化19】

30

40

50



【0058】(式中、 R^7 、 i 、 m 、 n 、 t 、 u 、 v 、 w は、前記式〔2d〕～〔4f〕におけるものと同じ意味を有する)で表される基である。]

このようにして反応させてヒドロシル化した本発明の架橋ポリカーボネート樹脂は、高い透明性を保持しているので、高度の透明性の要求される素材に適している。また、耐熱性や耐衝撃性、耐摩耗性などの機械的性質、さらに電気絶縁性に優れていることから、このような諸性質を兼ね備えていることが要求される電気機器、電子機器、光学機器などの構成部材や部品、自動車部品、金属あるいは木工製品のコート材、塗料など広い産業分野において、有用性の高い素材として利用することができる。

【0059】つぎに、本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に感光層を設けた電子写真感光体であって、その感光層が上記架橋ポリカーボネート樹脂を含有する表面層を有するものである。本発明の電子写真感光体は、このような感光層が導電性基体上に形成されたものである限り、その構造に特に制限はなく、単層型、積層型などの公知の種々の形式の電子写真感光体はもとより、どのようなものとしてもよい。通常は、感光層が少なくとも1層の電荷発生層と、表面層を形成する少なくとも1層の電荷輸送層を有する積層型電子写真感光体が好ましく、少なくとも1層の電荷輸送層中に、上記架橋ポリカーボネート樹脂がバインダー樹脂としておよび/または前記表面層として用いられていることが好ましい。

【0060】本発明の電子写真感光体において、上記架橋ポリカーボネート樹脂をバインダー樹脂として用いる場合、この架橋ポリカーボネート樹脂を1種のみまたは2種以上を組合せて用いてもよいし、また、所望に応じて本発明の目的達成を阻害しない範囲で、他のポリカーボネート樹脂などの樹脂成分と併用してもよい。本発明の電子写真感光体に用いられる導電性基体としては、公知のものなど各種のものを使用することができ、具体的には、アルミニウムやニッケル、クロム、パラジウム、チタン、モリブデン、インジウム、金、白金、銀、銅、亜鉛、真鍮、ステンレス、酸化鉛、酸化錫、酸化インジウム、ITOもしくはグラファイトからなる板やドラム、シート、ならびに蒸着、スパッタリング、塗布などによりコーティングするなどして導電処理したガラス、布、紙もしくはプラスチックのフィルム、シートおよびシームレスベルト、ならびにアルミニウムなどの金属箔を積層したプラスチックのフィルム、シートおよびシームレスベルトならびに金属板のフィルム状シートおよびシームレスベルト、ならびに電極酸化などにより金属酸化処理した金属ドラムなどを使用することができる。

【0061】積層型電子写真感光体の電荷発生層は、少なくとも電荷発生物質を含むものであり、この電荷発生層はその下地となる基体上に、真空蒸着法や化学蒸着法、スパッタリング法によって、電荷発生物質の層を形成するか、またはその下地となる層上に電荷発生物質をバインダー樹脂を用いて結着してなる層を形成せしめる

ことによって得ることができる。バインダー樹脂を用いる電荷発生層の形成方法としては公知の方法など、各種の方法を使用することができるが、通常、たとえば、電荷発生物質をバインダー樹脂と共に適当な溶媒により分散もしくは溶解した塗工液を、所定の下地となる層上に塗布し、乾燥せしめる方法が好適に用いられる。このようにして得られる電荷発生層の厚さは、0.01~2.0ミクロン、好ましくは0.1~0.8ミクロンである。電荷発生層の厚さを0.01ミクロン未満にすると均一な厚さに層を形成することが困難であり、また、2.0ミクロンを超えると電子写真特性の低下を招くことがあるからである。

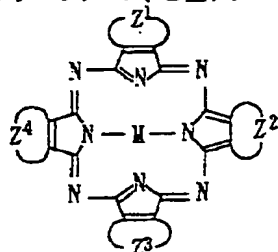
【0062】ここで用いる電荷発生物質としては、公知の各種のものを使用することができる。具体的な化合物としては、非晶性セレンや三方晶セレンなどのセレン単体、テルル単体、セレン-テルル合金、セレン-ヒ素合金などのセレン合金、 As_2Se_3 などのセレン化合物もしくはセレン含有組成物、酸化亜鉛、硫化カドミウム、硫化アンチモン、硫化亜鉛、 $CdS-Se$ などの合金、第12族および第16族元素からなる無機材料、酸化チタンなどの酸化物系半導体、アモルファスシリコンなどのシリコン系材料、 π 型無金属フタロシアニン、 α 型無金属フタロシアニンなどの無金属フタロシアニン顔料、 α 型銅フタロシアニン、 β 型銅フタロシアニン、 γ 型銅フタロシアニン、 ϵ 型銅フタロシアニン、X型銅フタロシアニン、A型チタニルフタロシアニン、B型チタ

ニルフタロシアニン、C型チタニルフタロシアニン、D型チタニルフタロシアニン、E型チタニルフタロシアニン、F型チタニルフタロシアニン、G型チタニルフタロシアニン、H型チタニルフタロシアニン、K型チタニルフタロシアニン、L型チタニルフタロシアニン、M型チタニルフタロシアニン、N型チタニルフタロシアニン、Y型チタニルフタロシアニン、オキソチタニルフタロシアニン、X線回折図におけるブラック角 2θ が 27.3 ± 0.2 度に強い回折ピークを示すチタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン顔料、シアニン染料、アントラセン顔料、ビスアゾ顔料、ピレン顔料、多環キノリン顔料、キナクリドン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、ビリリウム染料、スクエアリウム顔料、アントアントロン顔料、ベンズイミダゾール顔料、アゾ顔料、テオインジゴ顔料、キノリン顔料、レーキ顔料、オキサジン顔料、ジオキサジン顔料、トリフェニルメタン顔料、アズレニウム染料、トリアリールメタン染料、キサンチン染料、チアジン染料、チアビリリウム染料、ポリビニルカルバゾール、ビスベンゾイミダゾール顔料などが挙げられる。これら化合物は、1種単独で、あるいは2種以上のものを混合して、電荷発生物質として用いることができる。

【0063】これら電荷発生物質のなかでも、次の一般式で表される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0064】

【化20】

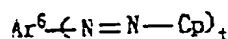


【5】

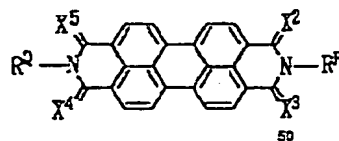
【0065】【式中、 $Z^1 \sim Z^4$ は、各々独立にピロール環上の2個の炭素原子と共に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環もしくは複素環を形成することができる原子団を被し、Mは2個の水素原子または配位子を有していてもよい金属原子もしくは金属化合物を被す。】

【0066】

【化21】



【6】



【7】

【0067】【式中、 Ar^6 は、芳香族炭化水素環もしくは複素環を含んでいてもよい共役系を有するt価の残基を表し、tは1以上の正数であり、Cpは芳香族水素基を有するカップラー残基を表し、tが2以上の場合、各Cpは同一であっても異なってもよい。】

【0068】

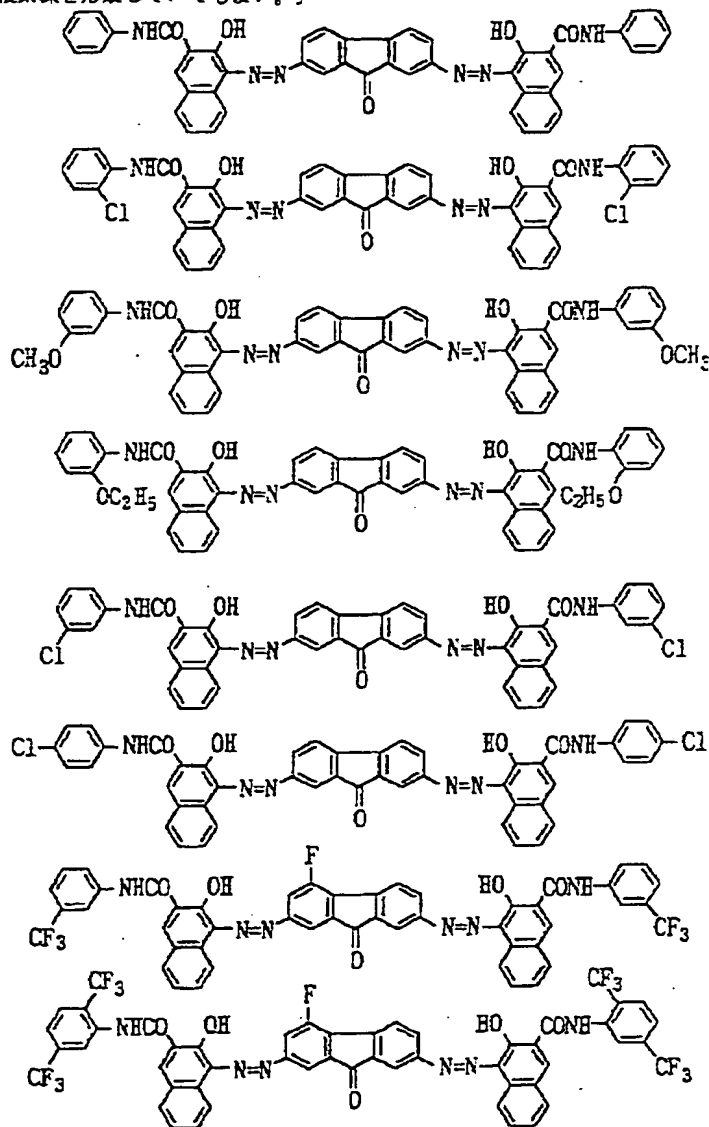
【化22】

【0069】〔式中、 $X^2 \sim X^5$ は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子を表し、 R^P 、 R^Q は、炭素数1～12のアルキル基もしくはアリール基を表し、 X^2 または X^3 と R^P 、 X^4 または X^5 と R^Q とで置換基を有していてもよい複素環を形成していてもよい。〕

そして、フルオレン系ジスアゾ顔料としては、つぎの化合物がある。

【0070】

【化23】

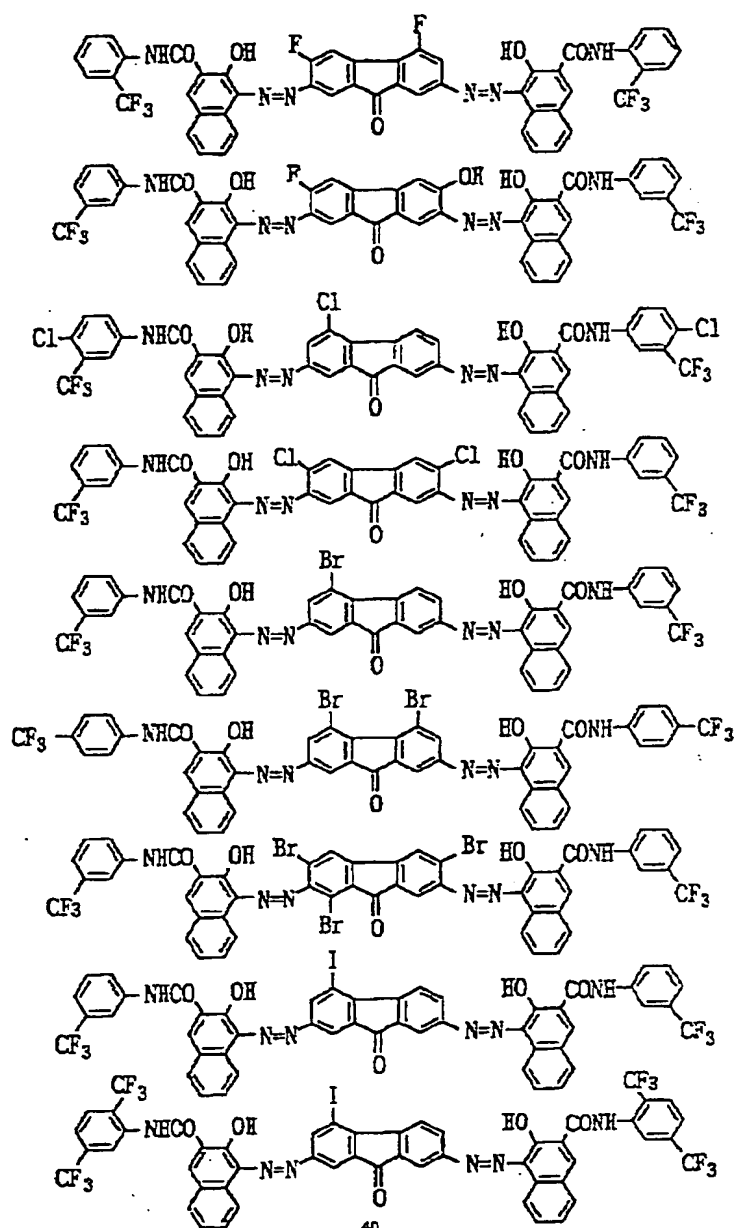


【0071】

【化24】

35

36

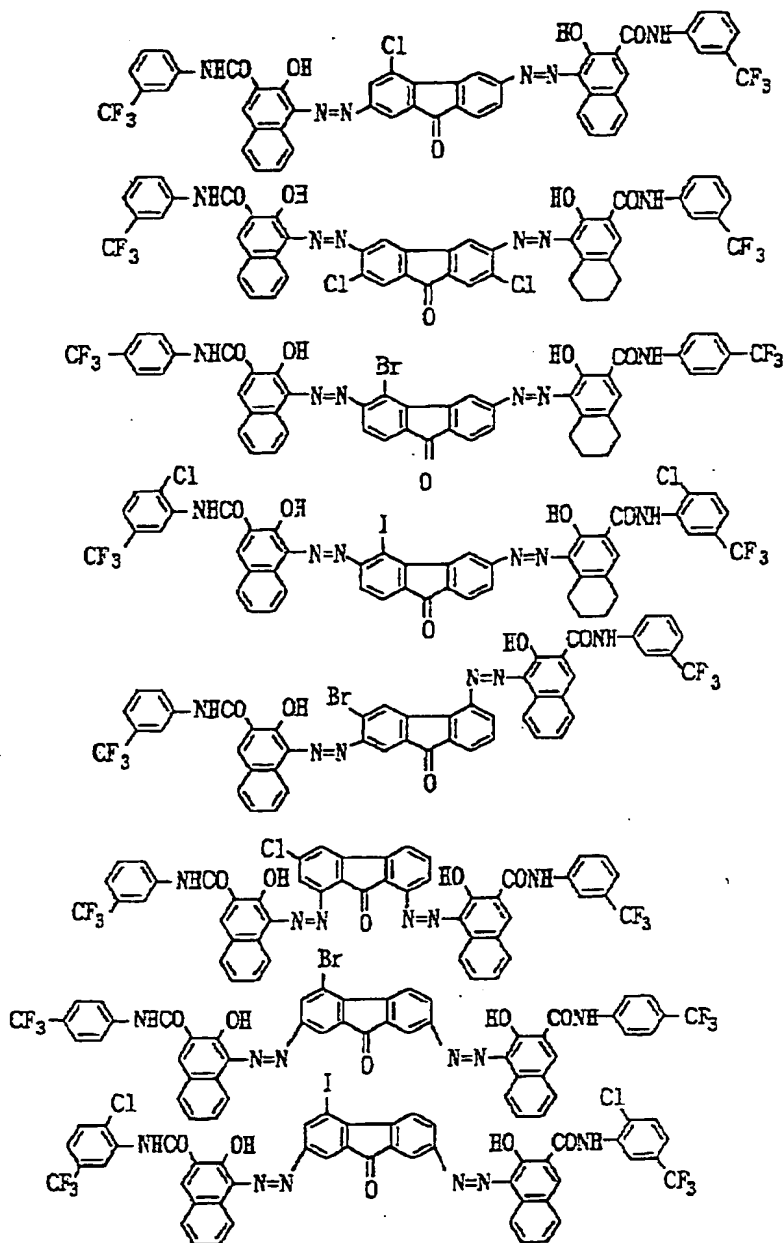


[0072]

[化25]

37

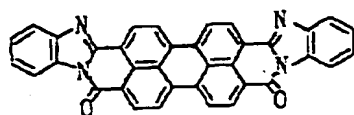
38



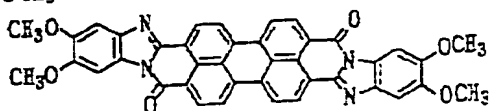
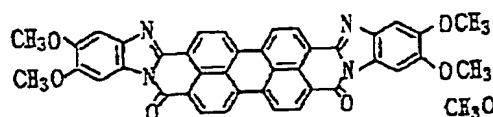
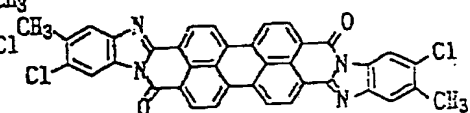
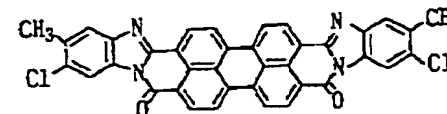
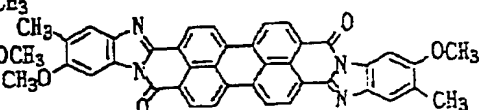
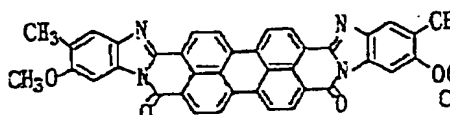
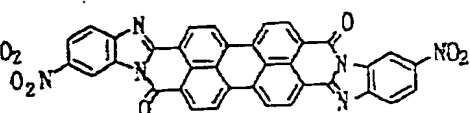
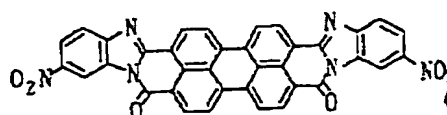
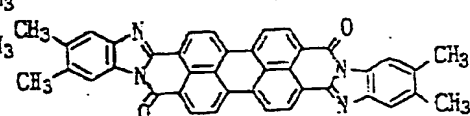
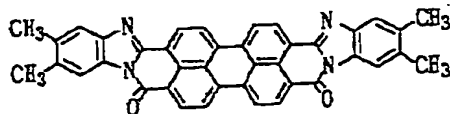
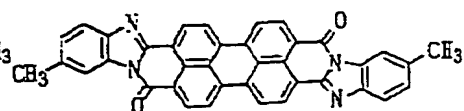
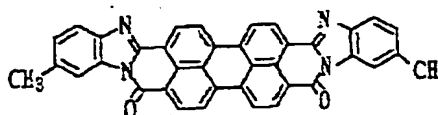
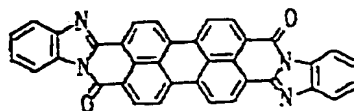
【0073】また、ペリレン系顔料としては、次の化合物がある。

【0074】
【化26】

39



40

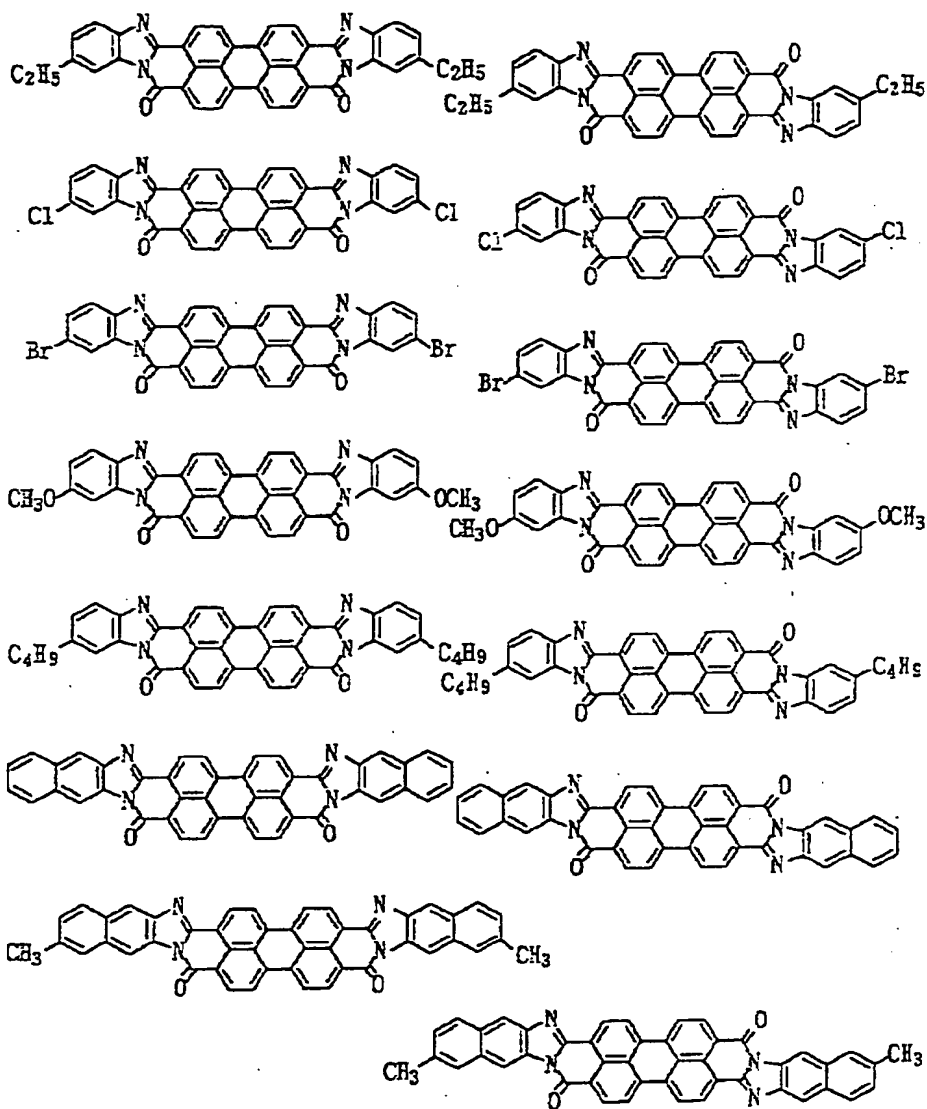


【0075】

【化27】

41

42



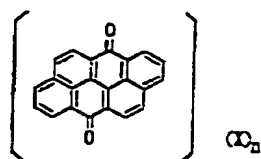
【0076】多環キノン顔料としては、次の化合物がある。

【0077】
【化28】

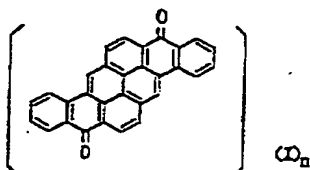
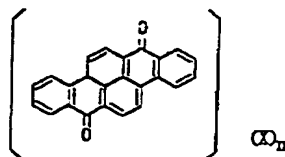
40

50

43



44



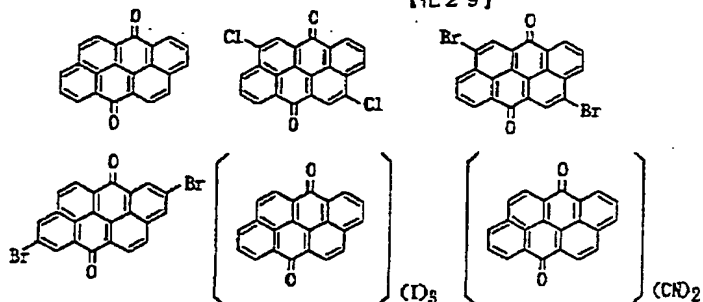
X: ハロゲン原子、ニトロ基、
シアノ基、アシル基又は
カルボキシル基

n = 0 ~ 5 の整数

【0078】アントアントロン顔料としては、次の化合物がある。

【0079】

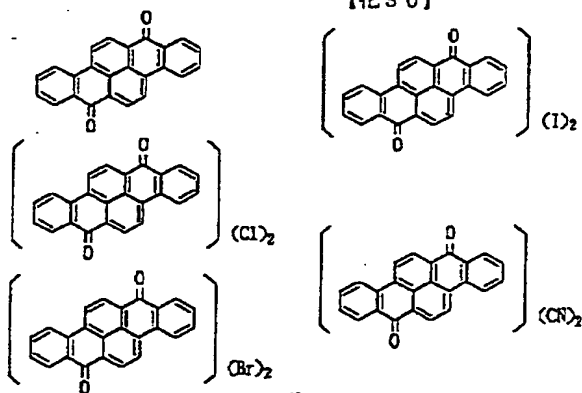
【化29】



【0080】ジベンズピレンキノン顔料としては、次の化合物がある。

【0081】

【化30】

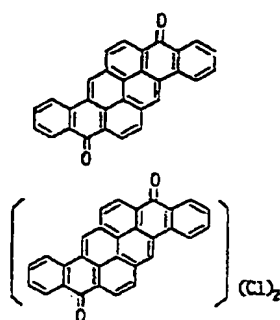


【0082】ピラントロン顔料としては、次の化合物がある。

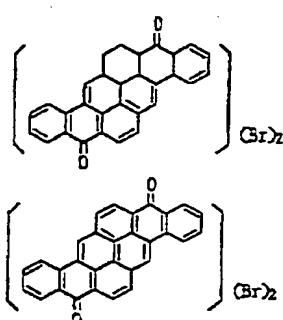
【0083】

【化31】

45



46



【0084】また、電荷発生層に用いるバインダー樹脂としては、特に制限はなく、公知の各種のものを使用することができる。具体的には、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセタール、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリケトン、ポリアクリルアミド、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、メタクリル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、メラミン樹脂、ポリエーテル樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリスルホン、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、ニトロセルロース、カルボキシメチルセルロース、塩化ビニリデン系ポリマーラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ビニルトルエン-スチレン共重合体、大豆油変性アルキッド樹脂、ニトロ化ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリイソブレン、ポリテオカーボネート、ポリアリレート、ポリハロアリレート、ポリアリルエーテル、ポリビニルアクリレート、ポリエステルアクリレートなどが挙げられる。上記電荷発生層におけるバインダー樹脂として、本発明の架橋ポリカーボネート樹脂を使用することもできる。

【0085】つぎに、電荷輸送層は、下地となる層（例えば電荷発生層）上に、電荷輸送物質をバインダー樹脂で結着してなる層を形成することによって得ることができる。この電荷輸送層の形成方法としては、公知の方法などの各種の方式を使用することができるが、通常、電荷輸送物質を本発明における架橋前のポリカーボネート樹脂と共に、適当な溶媒に分散もしくは溶解した塗工液を、所定の下地となる層上に塗布し、乾燥させる方式などが使用される。電荷輸送層形成に用いられる電荷輸送物質とポリカーボネート樹脂との配合割合は、好ましく

は重量比で20:80~80:20、さらに好ましくは30:70~70:30である。

【0086】この電荷輸送層において、上記ポリカーボネート樹脂は、1種単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。また、本発明の目的達成を阻害しない範囲で前記電荷発生層に用いられるバインダー樹脂として挙げたような樹脂を、上記ポリカーボネート樹脂と併用することもできる。このようにして形成される電荷輸送層の厚さは、5~100ミクロン、好ましくは10~30ミクロンである。この厚さが5ミクロン未満にすると初期電位が低くなり、100ミクロンを超えると電子写真特性が低下することがある。

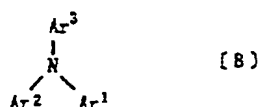
【0087】前記電荷輸送物質としては、公知の各種の化合物を使用することができる。このような化合物としては、カルバゾール化合物、インドール化合物、イミダゾール化合物、オキサゾール化合物、ピラゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ピラズリン化合物、チアジアゾール化合物、アニリン化合物、ヒドラゾン化合物、芳香族アミン化合物、脂肪族アミン化合物、ステルベン化合物、フルオレノン化合物、キノン化合物、キノジメタン化合物、チアゾール化合物、トリアゾール化合物、イミダゾロン化合物、イミダゾリジン化合物、ビスイミダゾリジン化合物、オキサゾロン化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンズイミダゾール化合物、キナゾリン化合物、ベンゾフラン化合物、アクリジン化合物、フェナジン化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール樹脂、あるいはこれら構造を主鎖や側鎖に有する重合体などが好適に用いられる。これら化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0088】これら化合物としては、次の一般式で表されるものが好適に使用できる。

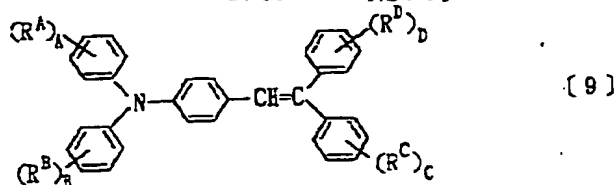
【0089】

【化32】

47



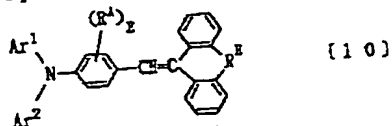
【0090】【式中、 $Ar^1 \sim Ar^3$ は、各々独立に、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数7～13の置換もしくは無置換のアラルキル基、炭



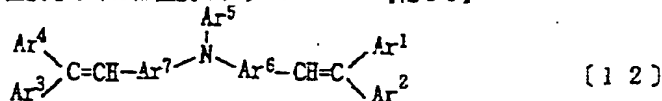
【0092】【式中、 $R^A \sim R^D$ は、各々独立にシアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アシル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数7～13の置換もしくは無置換のアラルキル基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基、多環式炭化水素基、置換もしくは無置換の縮合多環式炭化水素基、複素環式基、多環系複素環式基、縮合多環系複素環式基を表し、 $A \sim D$ は各々0～5の整数である。】

【0093】

【化34】



【0094】【式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に水素原子、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数7～13の置換もしくは無置換のアラルキル基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール



【0098】【式中、 $Ar^1 \sim Ar^5$ は、前記式【10】における Ar^1 と同一の意味を有し、 Ar^6 、 Ar^7 は、各々独立に炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキレン基、あるいは炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール化合物、多環式炭化水素、置換もしくは無置換の縮合多環式炭化水素、複素環化合物、多環系複素環化合物、縮合多環系複素環化合物の2価残基を表し、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^3 と Ar^4 とは、環を形成しているもよい。】

【0099】

炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基、多環式炭化水素基、置換もしくは無置換の縮合多環式炭化水素基、複素環式基、多環系複素環式基、縮合多環系複素環式基を表し、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^2 と Ar^3 、 Ar^3 と Ar^1 とで環を形成していてもよい。】

【0091】

【化33】

基、多環式炭化水素基、置換もしくは無置換の縮合多環式炭化水素基、複素環式基、多環系複素環式基、縮合多環系複素環式基を表し、 Ar^1 と Ar^2 は環を形成していてもよい。 R^A は、前記式【9】における R^A と同一の意味を有し、 R^B は、エチレン基またはエチニレン基を表し、 E は0～4の整数である。】

【0095】

【化35】

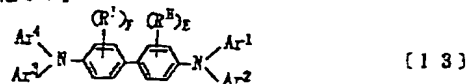


【0096】【式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、前記式【10】における Ar^1 と同一の意味を有し、 Ar^1 と Ar^2 は環を形成していてもよい。 R^A は、前記式【9】における R^A と同一の意味を有し、 R^F 、 R^G は各々独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、 E は0～4の整数である。】

【0097】

【化36】

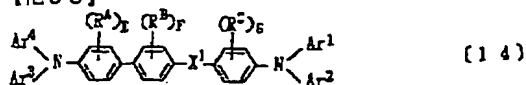
【化37】



【0100】【式中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は、前記式【10】における Ar^1 と同一の意味を有し、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^3 と Ar^4 とは、環を形成していてもよい。 R^B 、 R^1 は、前記式【9】における R^A と同一の意味を有し、 E 、 F は、各々独立に0～4の整数である。】

【0101】

【化38】

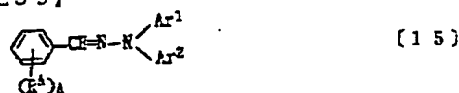


【0102】【式中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は、前記式〔10〕における Ar^1 と同一の意味を有し、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^3 と Ar^4 とは、環を形成していてもよい。 $R^A \sim R^C$ は、前記式〔9〕における R^A と同一の意味を有し、 $E \sim G$ は、各々独立に0～4の整数である。 X^1 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-Te-$ 、 $-CR^J R^K-$ 、 $-SiR^J R^K-$ 、 $-NR^J-$ 、 $-PR^J-$ （ただし、 R^J 、 R^K は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラールキルアミノ基、炭素数1～10の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数7～13の置換もしくは無置換のアラ

ルキル基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基、多環式炭化水素基、置換もしくは無置換の縮合多環式炭化水素基、複素環式基、多環系複素環式基、縮合多環系複素環式基を表す）を表す。）

【0103】

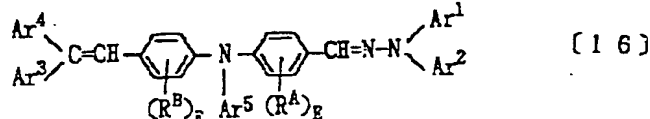
【化39】



【0104】【式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、前記式〔10〕における Ar^1 と同一の意味を有し、 Ar^1 と Ar^2 は、環を形成していてもよい。 R^A は、前記式〔9〕における R^A と同一の意味を有し、 A は0～5の整数である。）

【0105】

【化40】

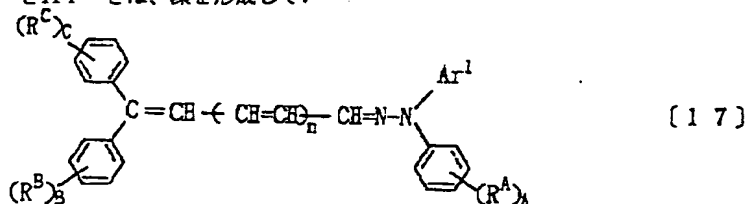


【0106】【式中、 $Ar^1 \sim Ar^5$ は、前記式〔10〕における Ar^1 と同一の意味を有し、 R^A 、 R^B は、前記式〔9〕における R^A と同一の意味を有し、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^3 と Ar^4 とは、環を形成してい

てもよい。]

【0107】

【化41】

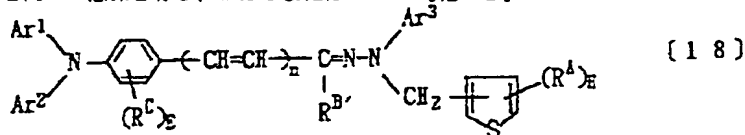


【0108】【式中、 Ar^1 は、前記式〔10〕における Ar^1 と同一の意味を有し、 $R^A \sim R^C$ は、前記式〔9〕における R^A と同一の意味を有し、 n は0または

1であり、 $A \sim C$ は0～5の整数である。]

【0109】

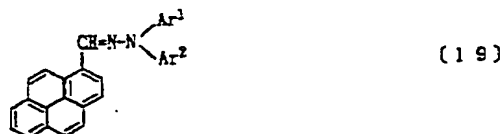
【化42】



【0110】【式中、 $Ar^1 \sim Ar^3$ は、前記式〔10〕における Ar^1 と同一の意味を有し、 $R^A \sim R^C$ は、前記式〔9〕における R^A と同一の意味（ただし、 R^B は水素原子であってもよい）を有し、 n は0または1であり、 E は0～4の整数、 H は0～3の整数である。）

【0111】

【化43】

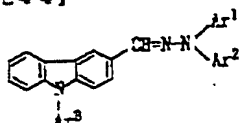


【0112】【式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、前記式〔10〕における Ar^1 と同一の意味を有し、 Ar^1 と Ar^2 は、環を形成していてもよい。]

51

52

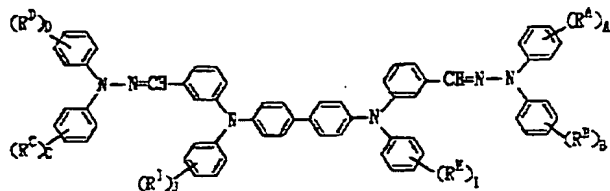
【0113】
【化44】



[20]

【0114】【式中、Ar¹ ~ Ar³ は、前記式【10】におけるAr¹ と同一の意味を有し、Ar¹ とAr² は、環を形成していてもよい。】

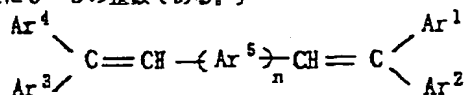
【0115】
【化45】



[21]

【0116】【式中、R^A ~ R^D、R^I、R^J は、前記式【9】におけるR^A と同一の意味を有し、A ~ D、I、J は、各々独立に0 ~ 5の整数である。】

【0117】
【化46】

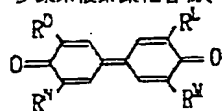


[22]

【0118】【式中、Ar¹ ~ Ar⁴ は、前記式【10】におけるAr¹ と同一の意味を有し、Ar⁶ は、炭素数1 ~ 6の置換もしくは無置換のアルキレン基、あるいは炭素数6 ~ 12の置換もしくは無置換のアリール化合物、多環式炭化水素、置換もしくは無置換の縮合多環式炭化水素、複素環化合物、多環系複素環化合物、縮合

多環系複素環化合物の2価残基を表し、Ar¹ とAr²、Ar³ とAr⁴ とは環を形成していてもよく、nは0または1である。】

【0119】
【化47】



[23]

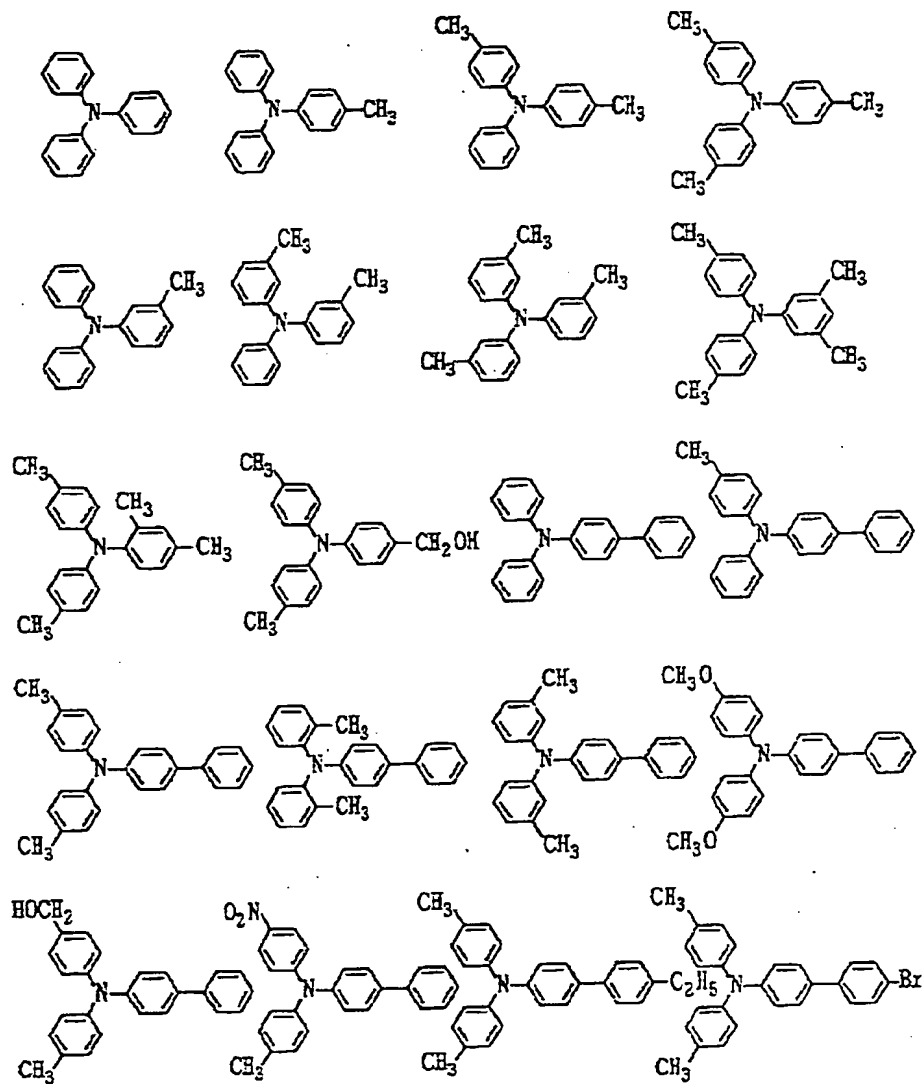
【0120】【式中、R^L ~ R^O は、前記式【9】におけるR^A と同一の意味を有する。】

【0121】
【化48】

具体的には、つぎに示すような化合物が用いられる。

53

54

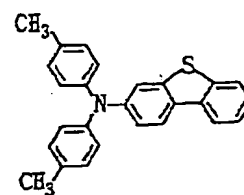
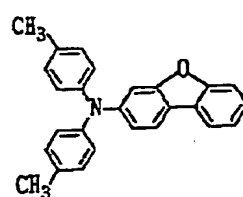
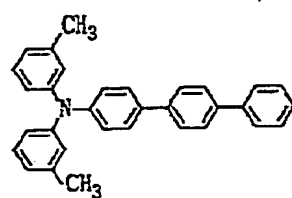
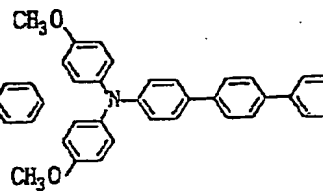
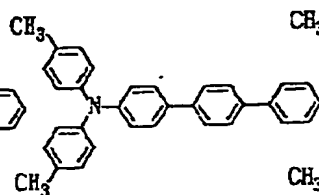
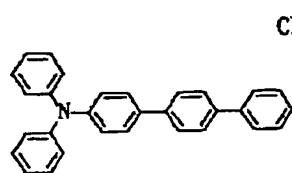
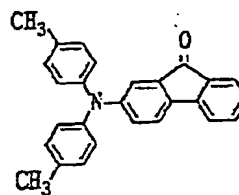
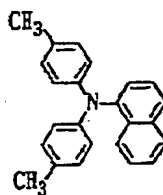
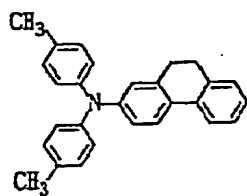
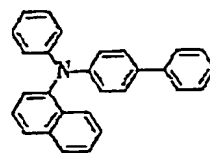
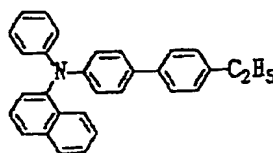
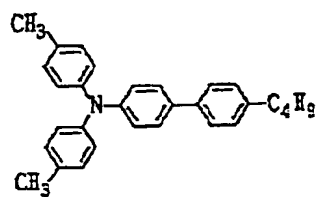
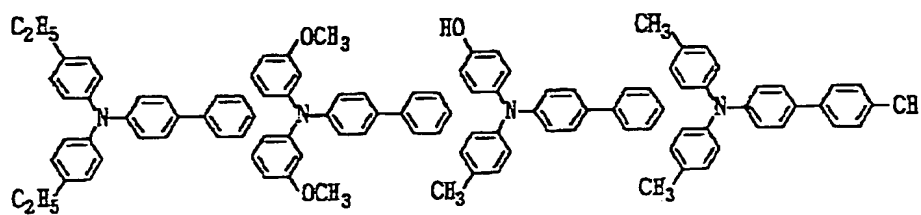


【0122】

【化49】

55

56

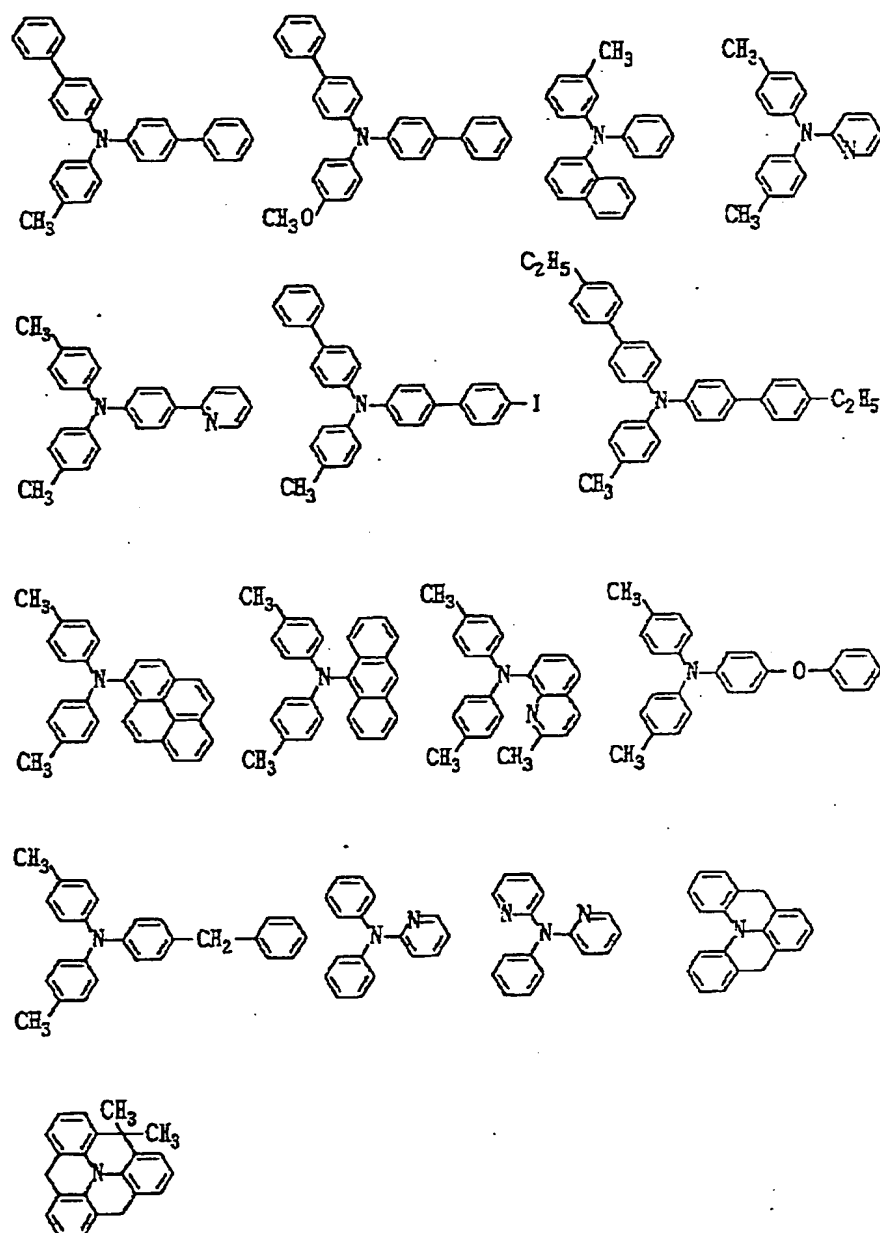


【0123】

40 【化50】

57

58

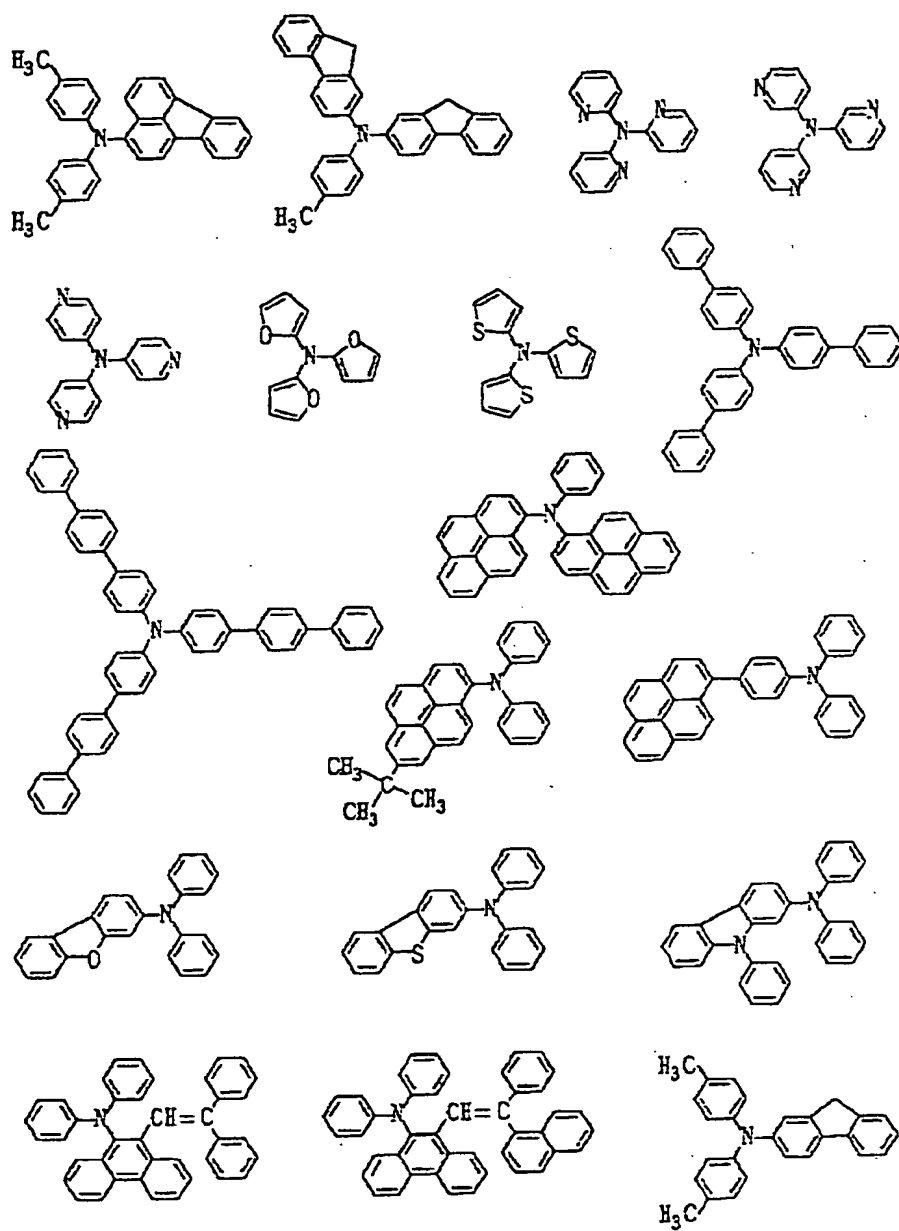


【0124】

【化51】

59

60



【0125】

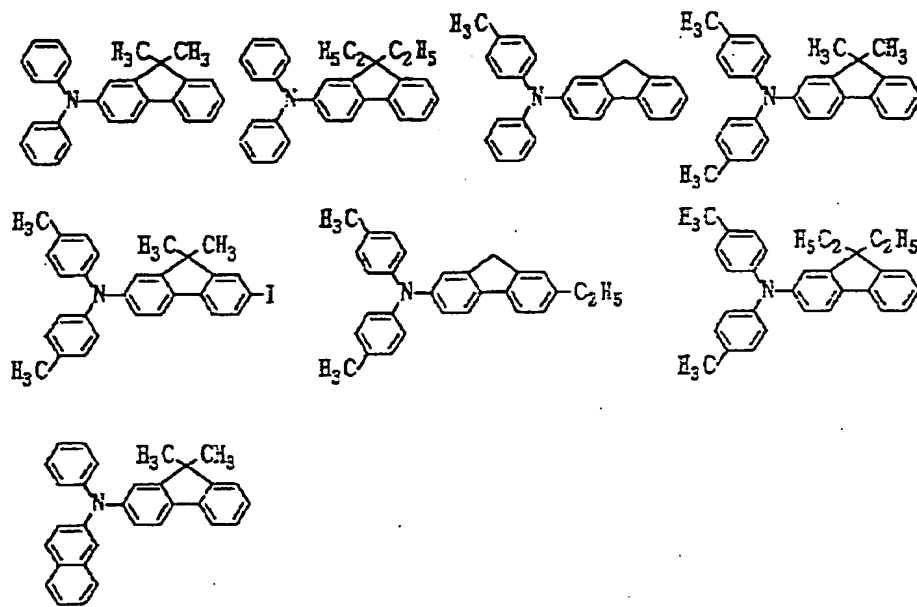
【化52】

(32)

特開平11-172003

61

62



[0126]

20

[化53]

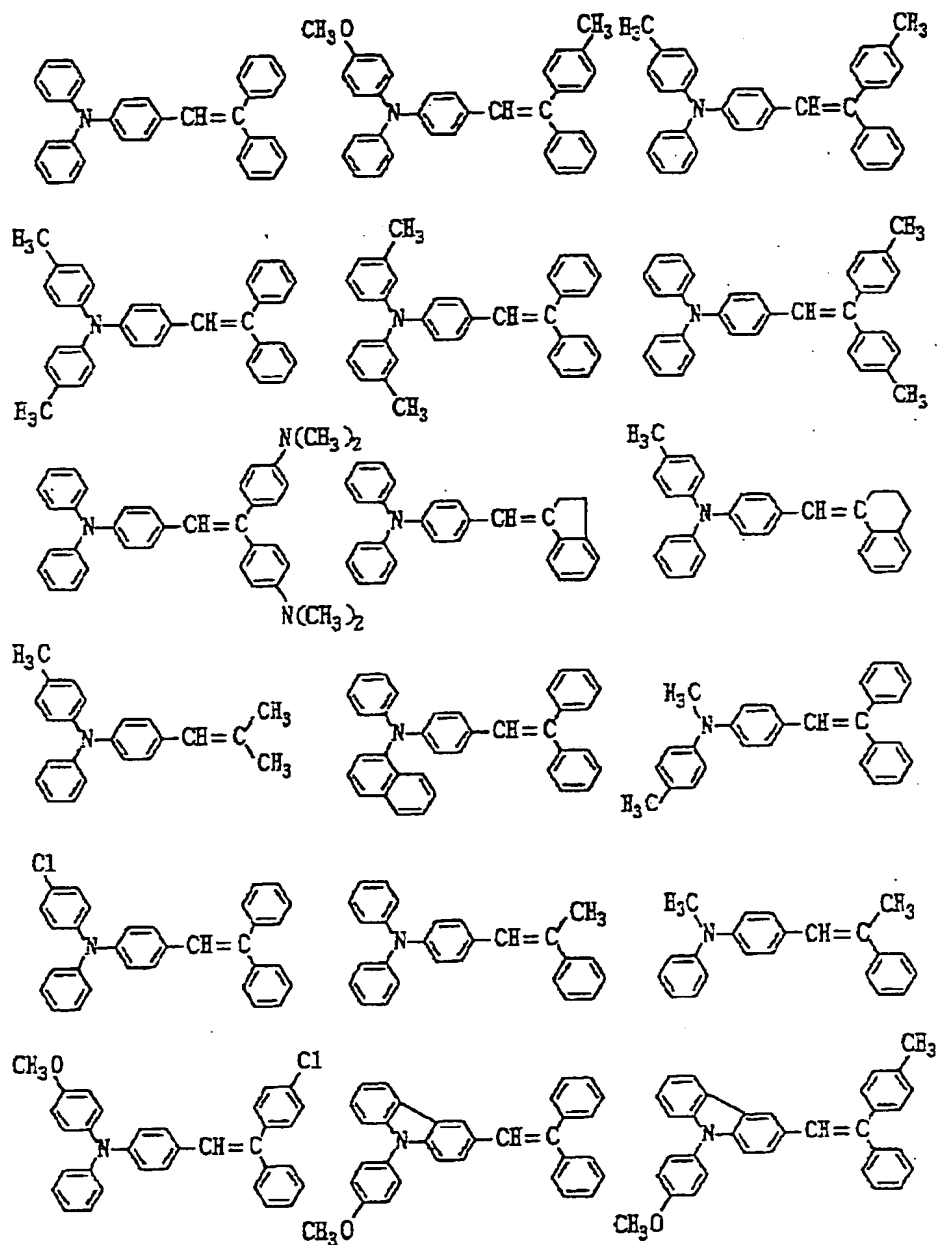
30

40

50

63

64

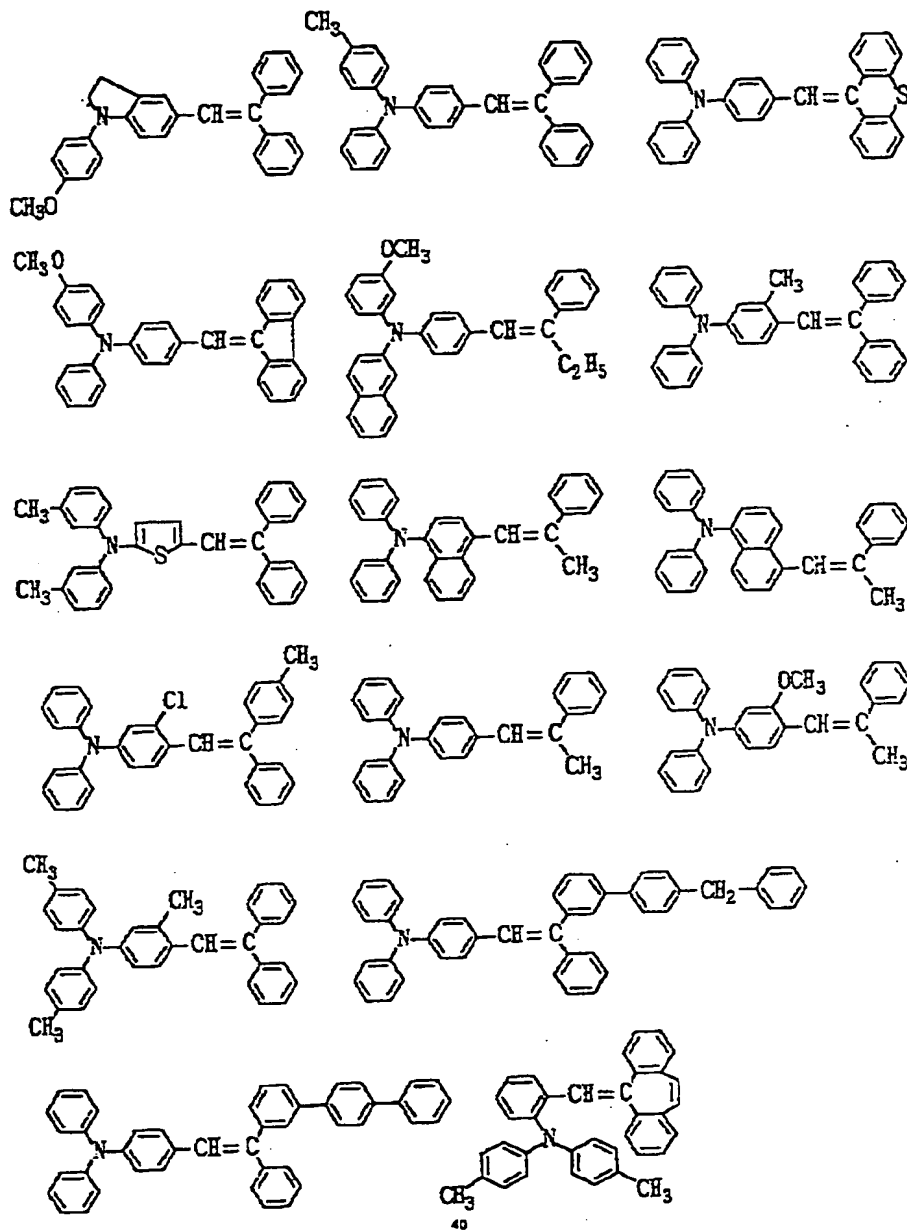


【0127】

【化54】

65

66



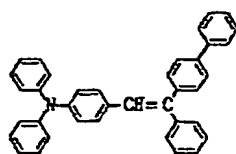
【0128】

【化55】

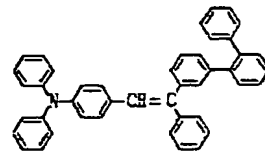
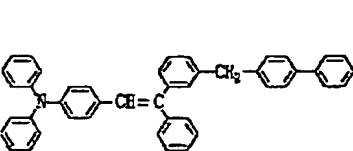
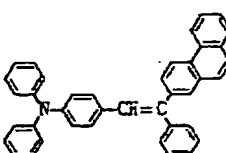
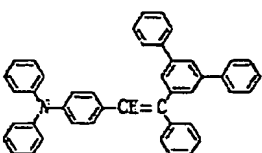
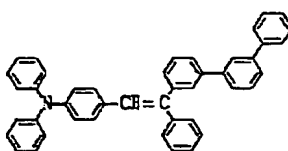
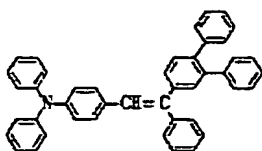
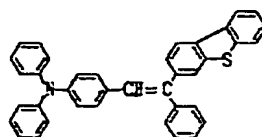
(35)

特開平11-172003

57



68



[0129]

【化56】

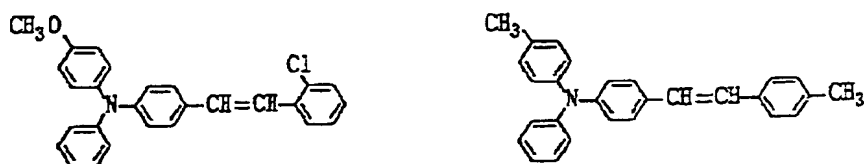
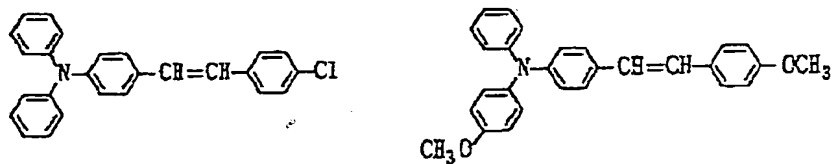
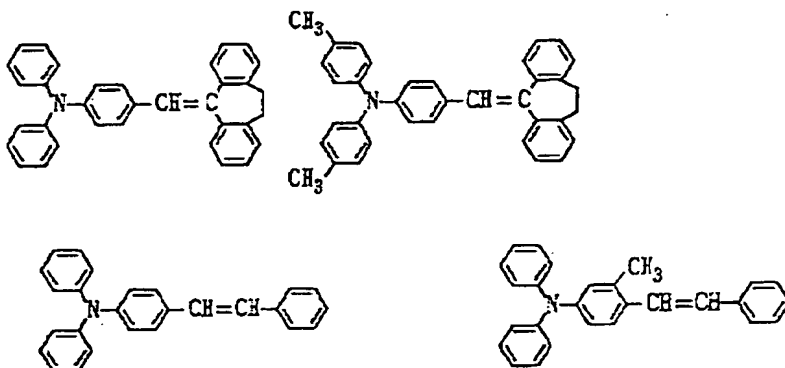
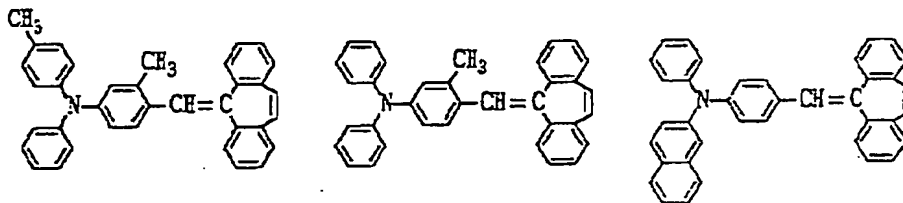
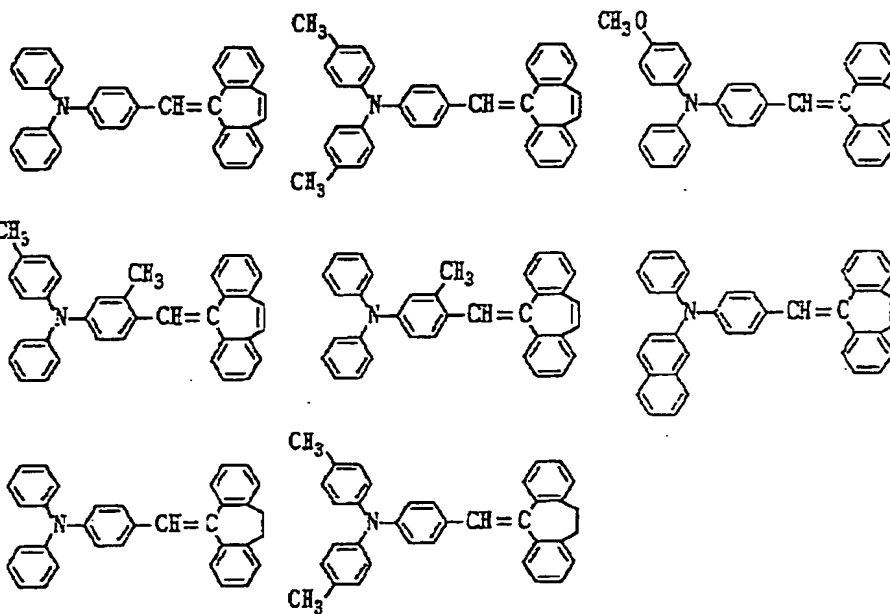
30

40

50

69

70



【0130】

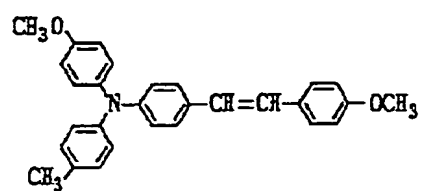
40

【化57】

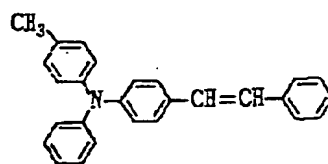
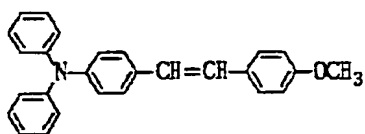
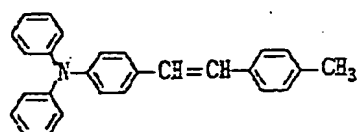
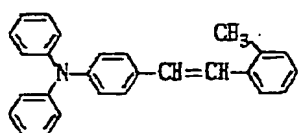
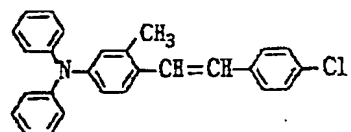
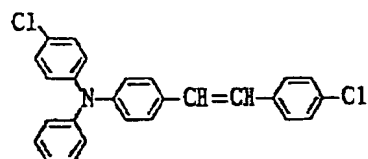
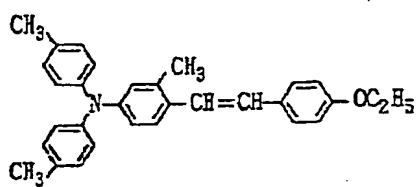
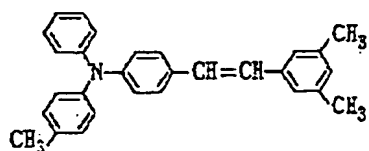
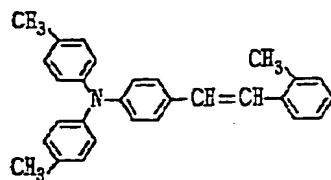
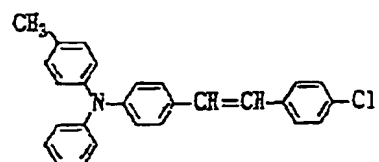
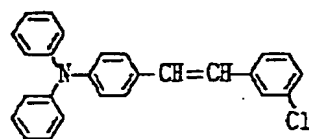
(37)

特開平11-172003

71



72



【0131】

40

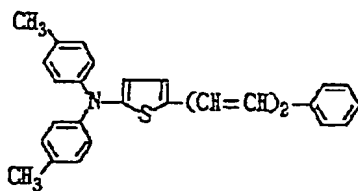
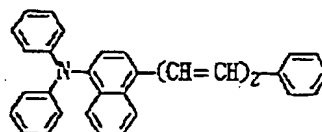
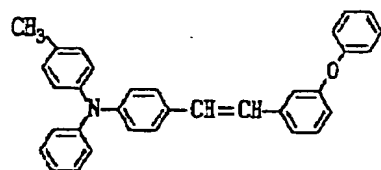
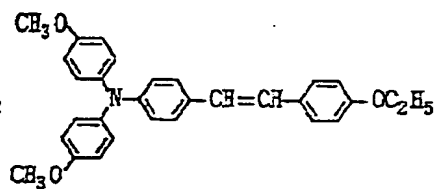
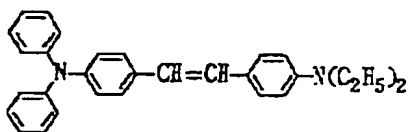
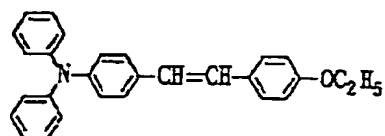
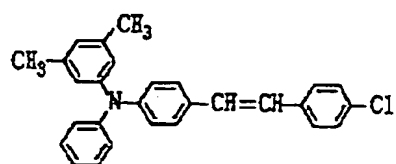
【化58】

(38)

特開平11-172003

73

74



【0132】

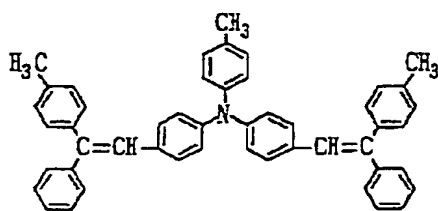
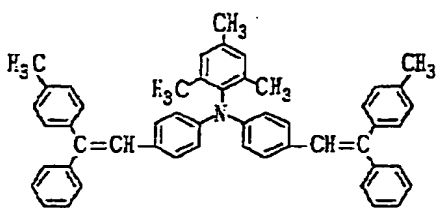
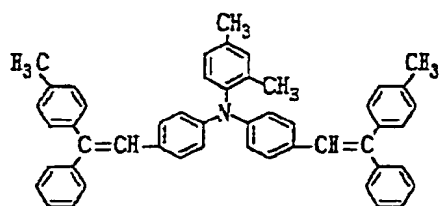
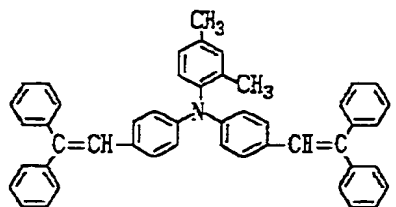
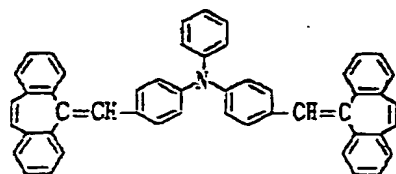
【化59】

30

40

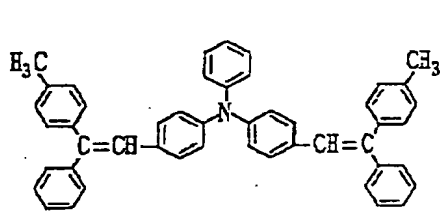
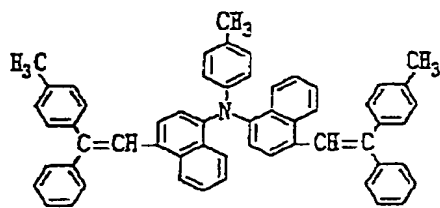
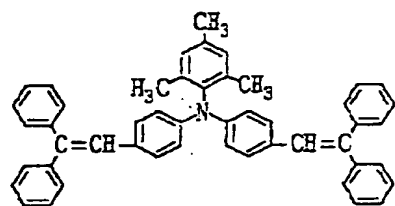
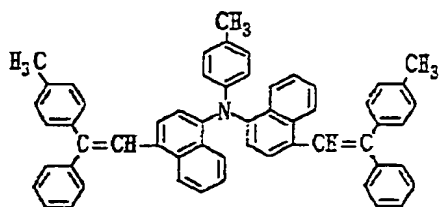
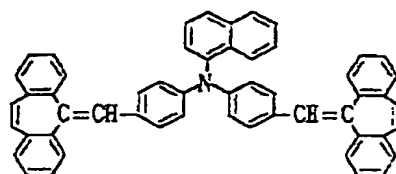
50

75



【0133】

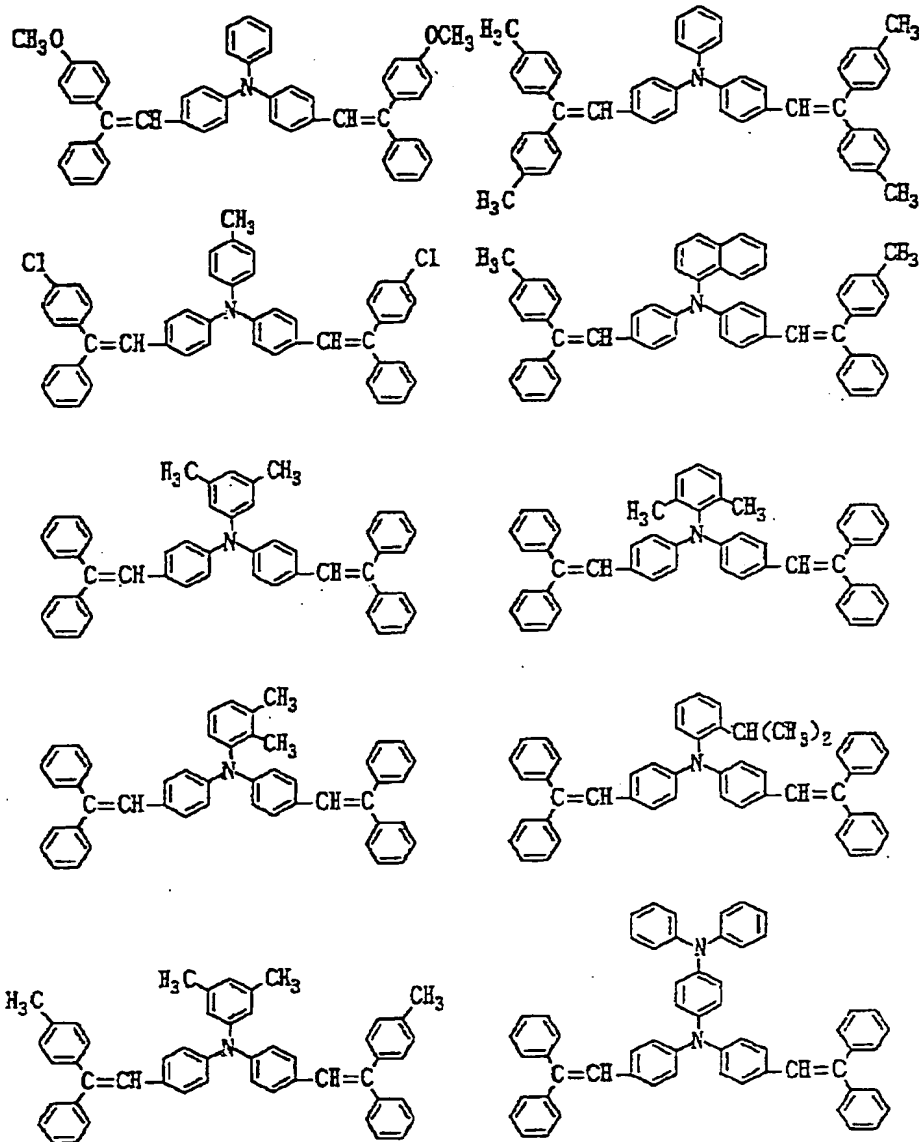
78



【化60】

77

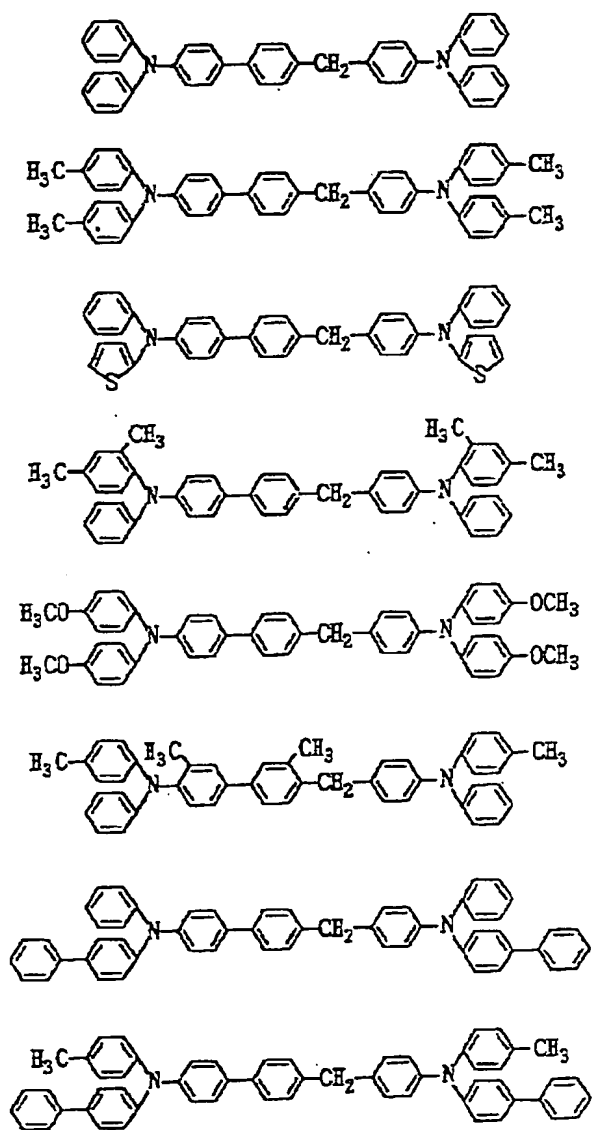
78



【0134】

40 【化61】

80

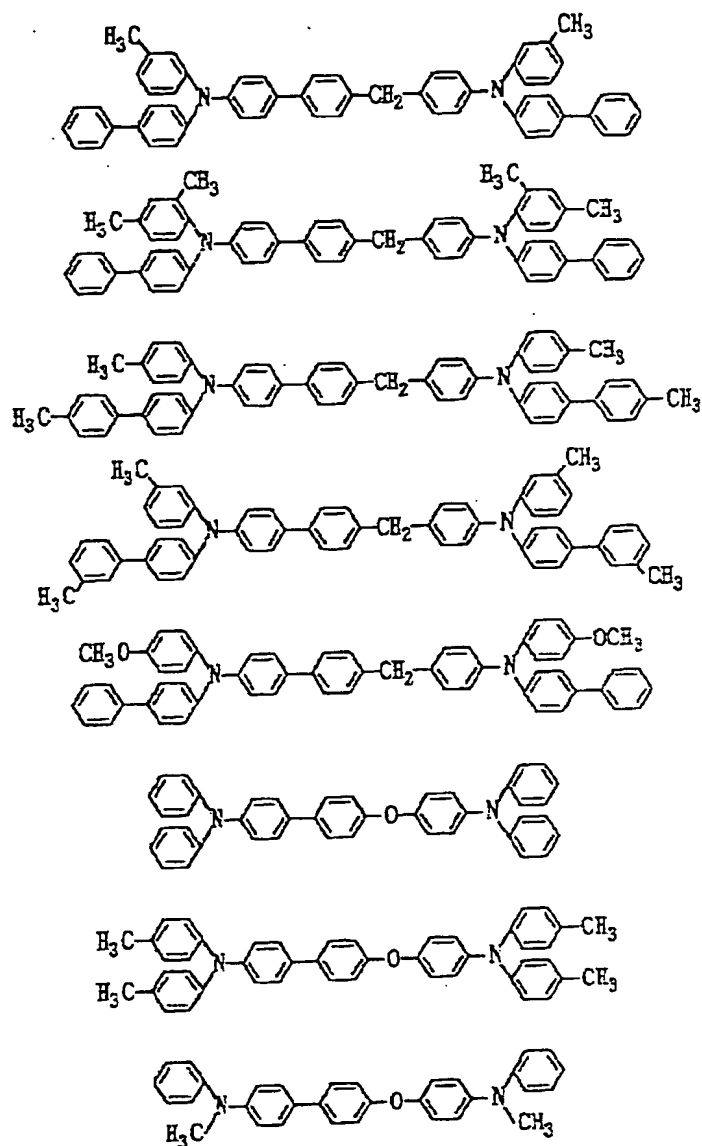


【化62】

50

81

82

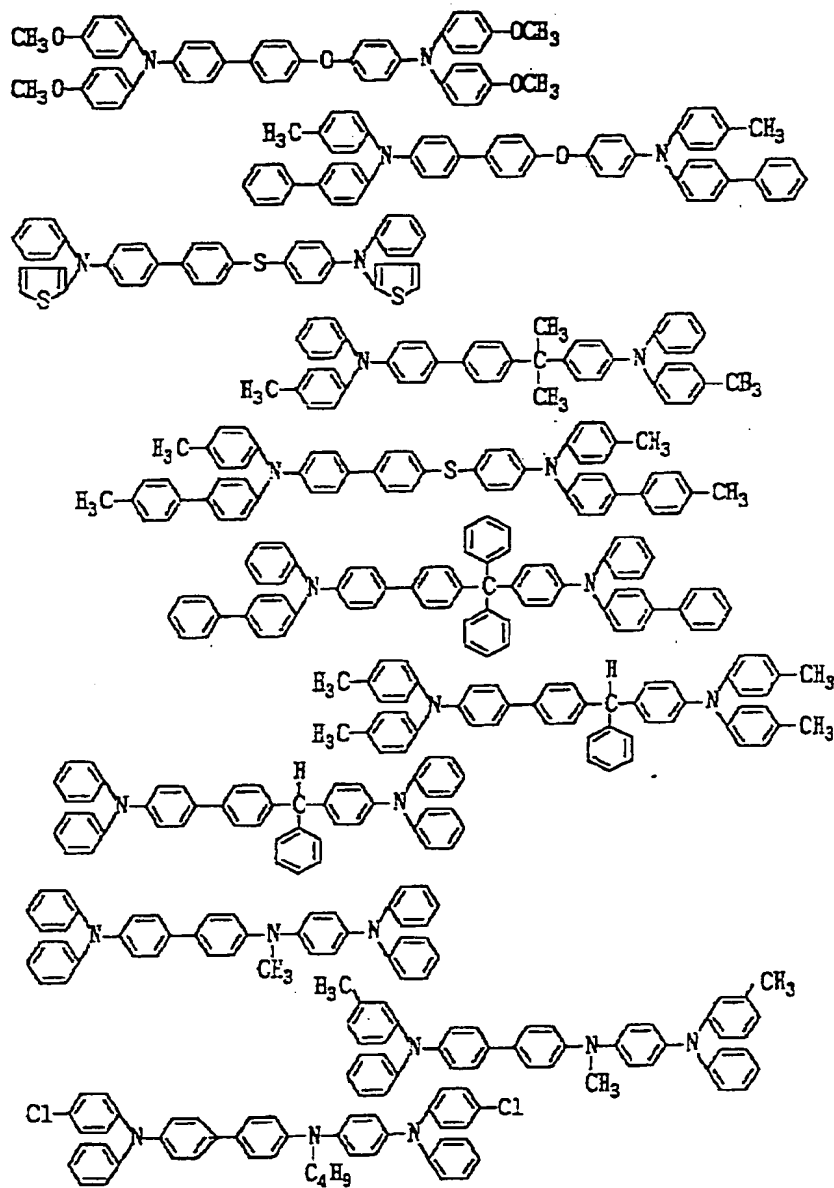


【0136】

【化63】

83

84

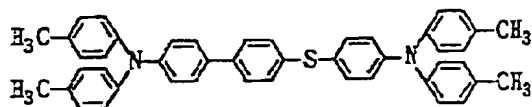
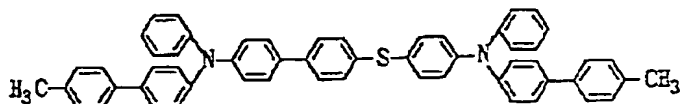
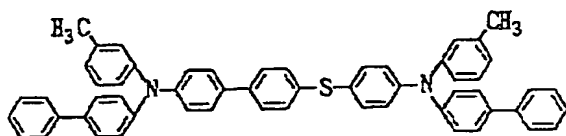
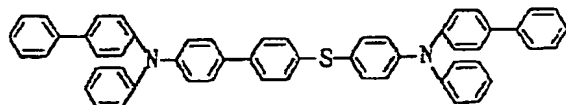
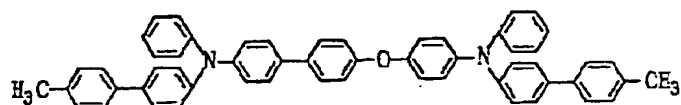
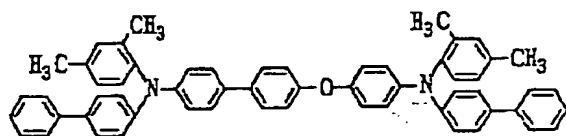
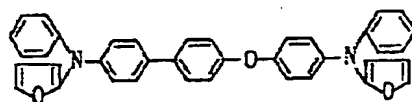
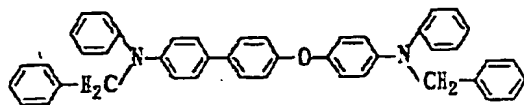
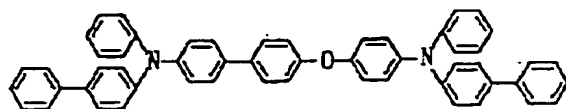


【0137】

40 【化64】

85

85



【0138】

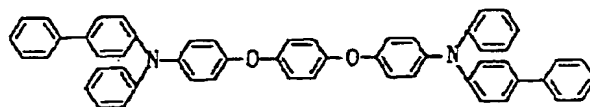
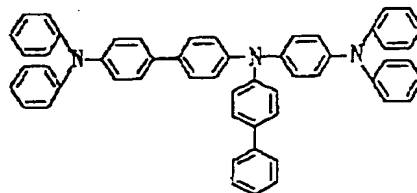
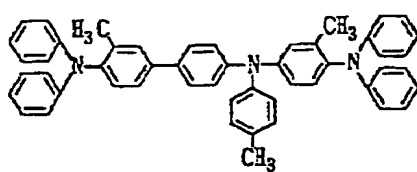
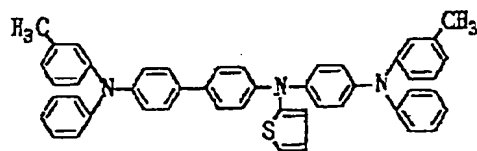
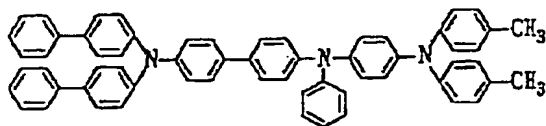
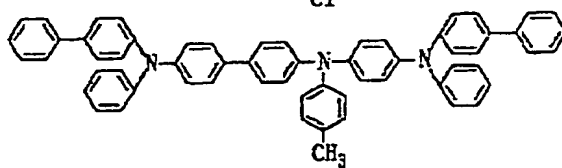
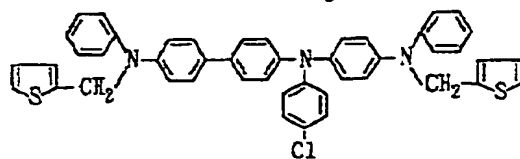
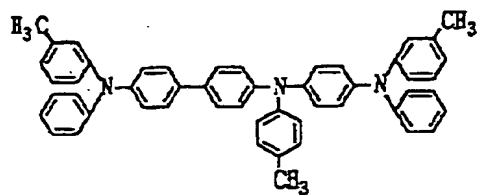
40 【化65】

(45)

特開平11-172003

87

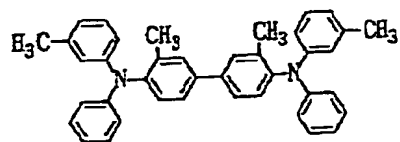
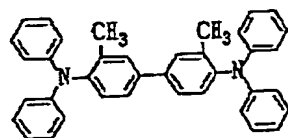
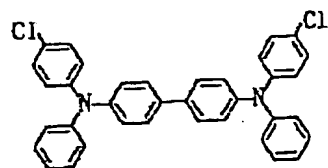
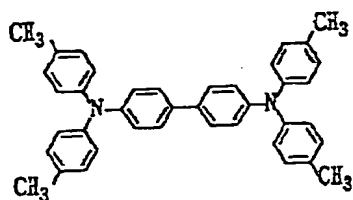
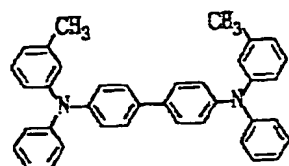
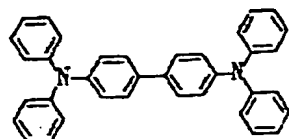
88



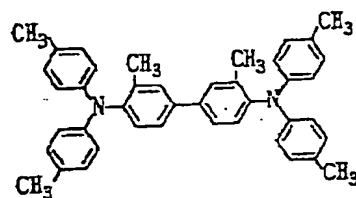
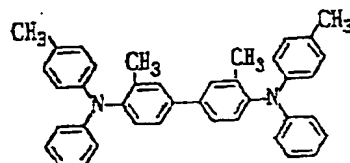
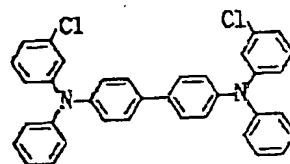
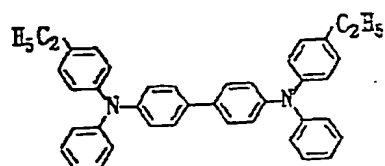
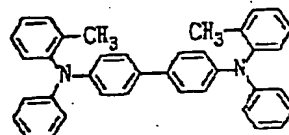
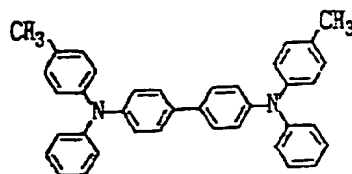
【0139】

40 【化66】

89



90

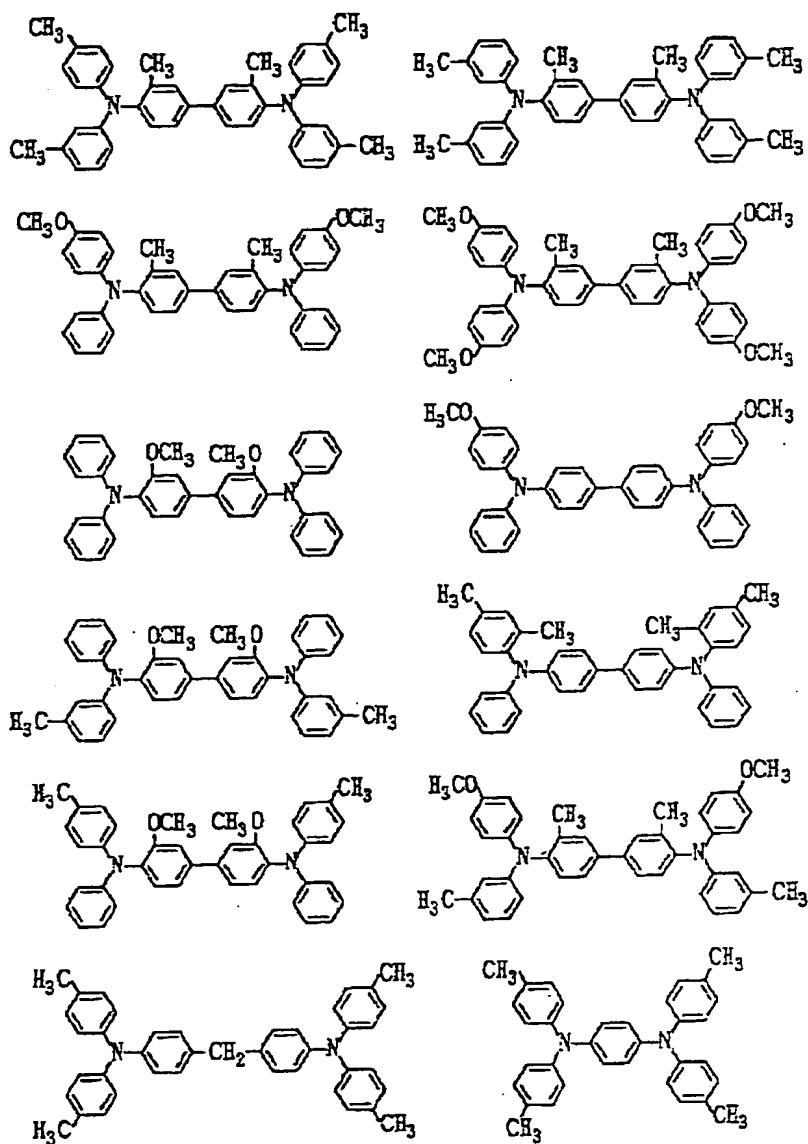


【0140】

40 【化67】

81

82

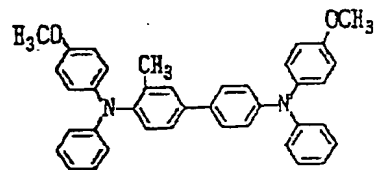
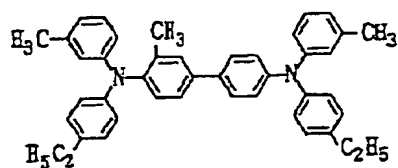
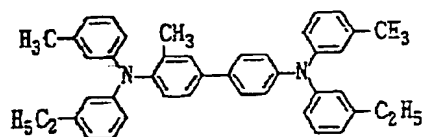
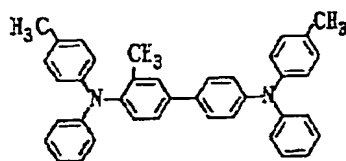
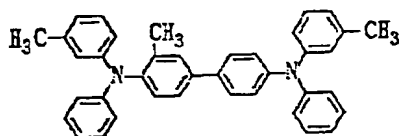
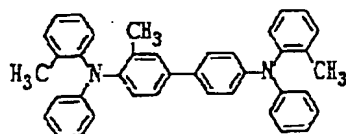
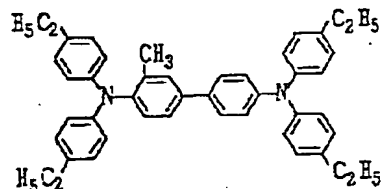
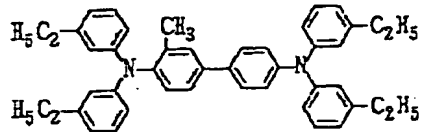
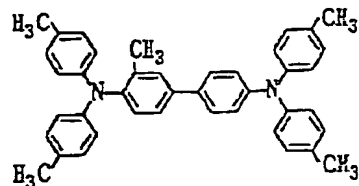
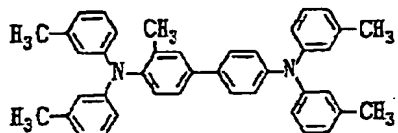
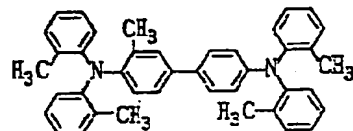
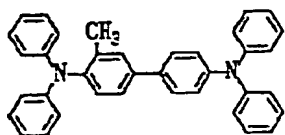


【0141】

【化68】

63

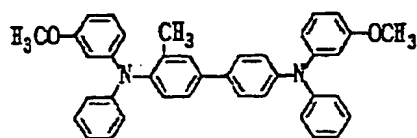
84



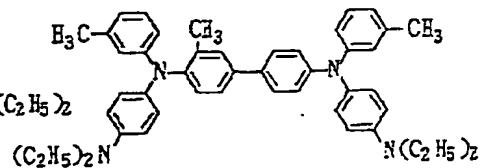
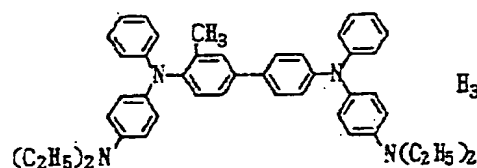
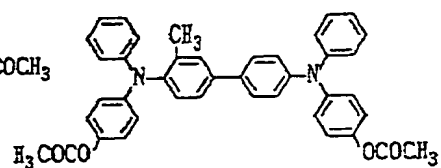
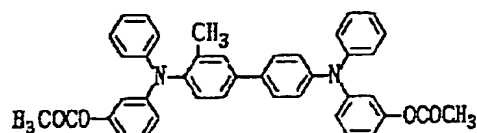
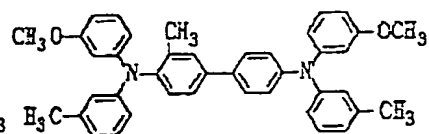
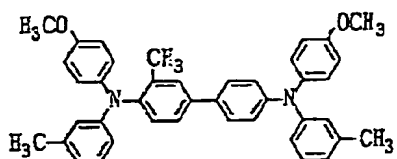
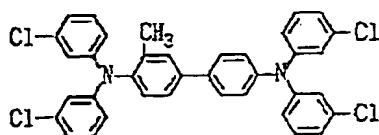
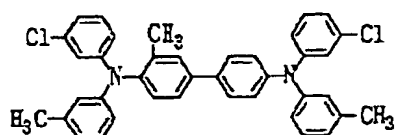
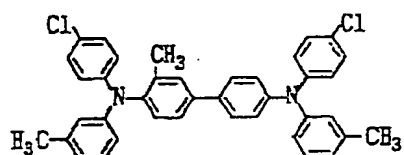
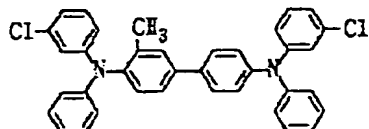
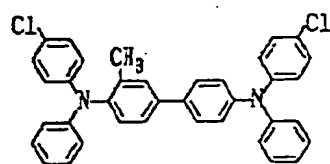
【0142】

40 【化69】

85

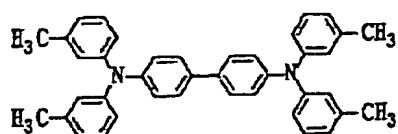
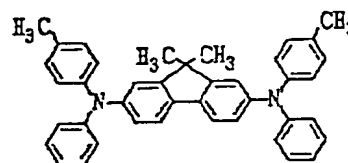
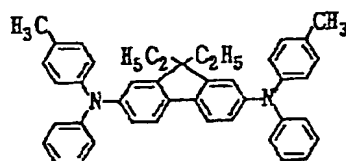
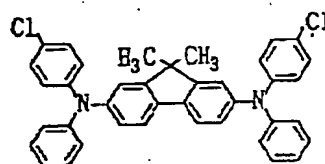
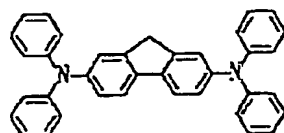
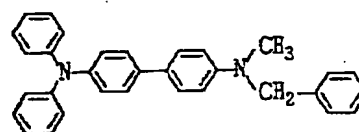
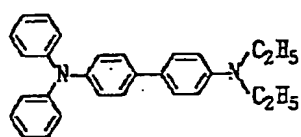
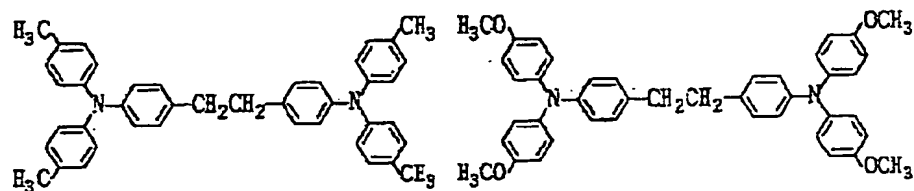
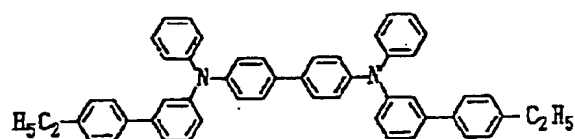


86



【0143】

40 【化70】

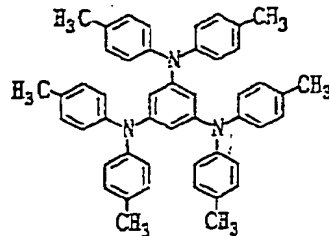
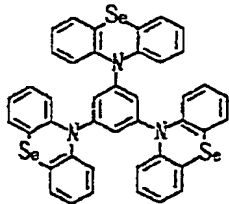
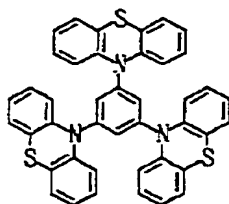
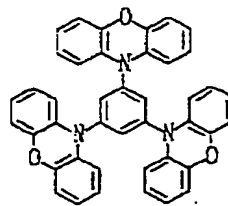
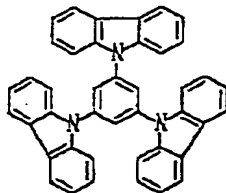
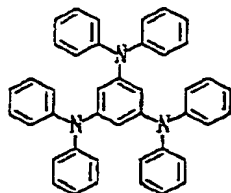
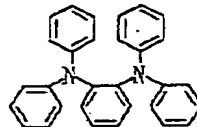
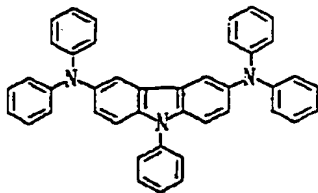
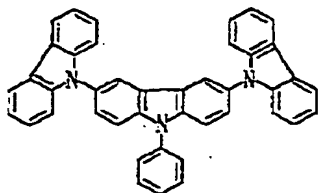
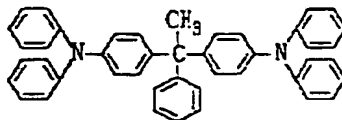
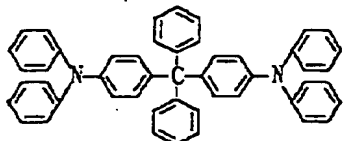
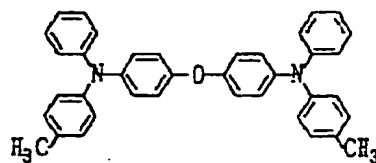
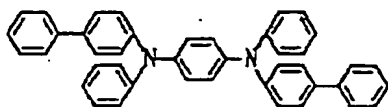


(51)

特開平11-172003

99

100

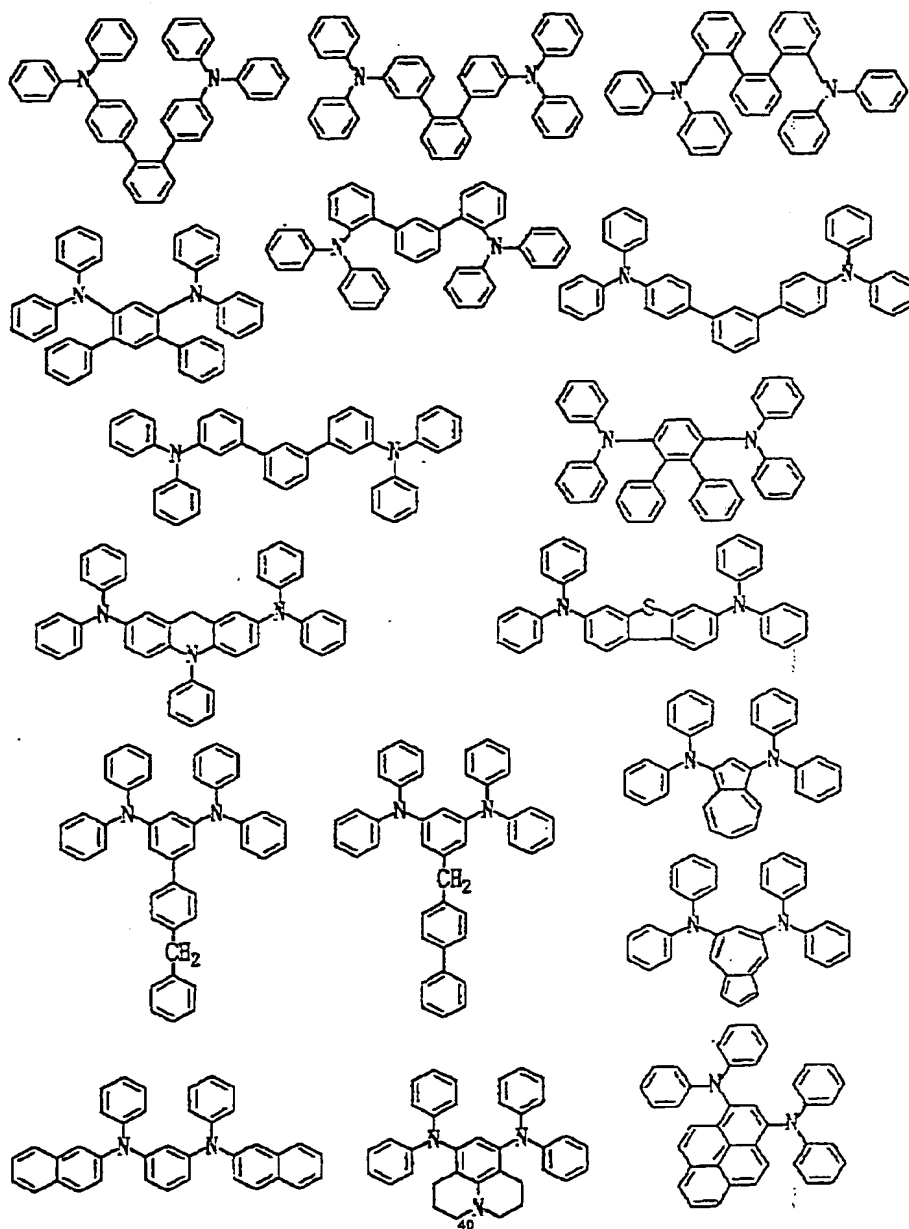


【0145】

【化72】

101

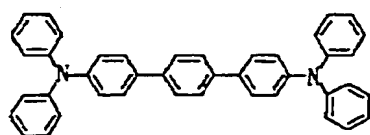
102



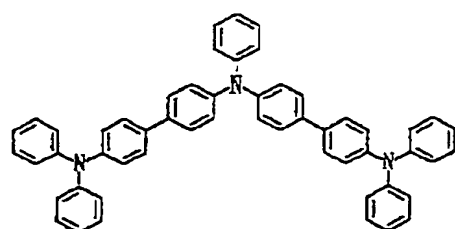
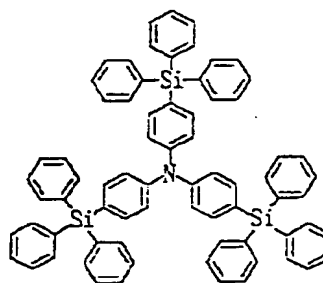
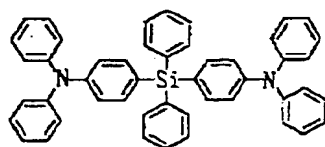
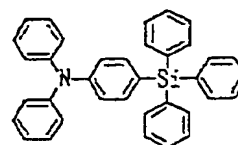
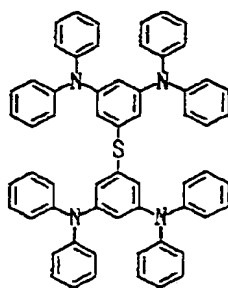
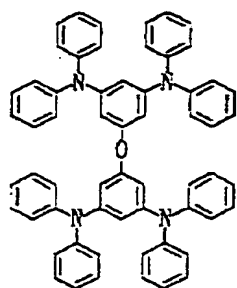
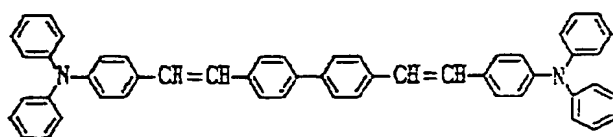
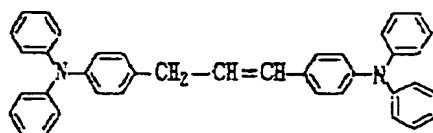
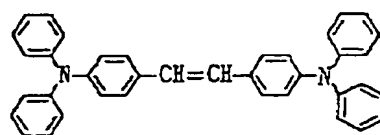
【0146】

【化73】

103



104

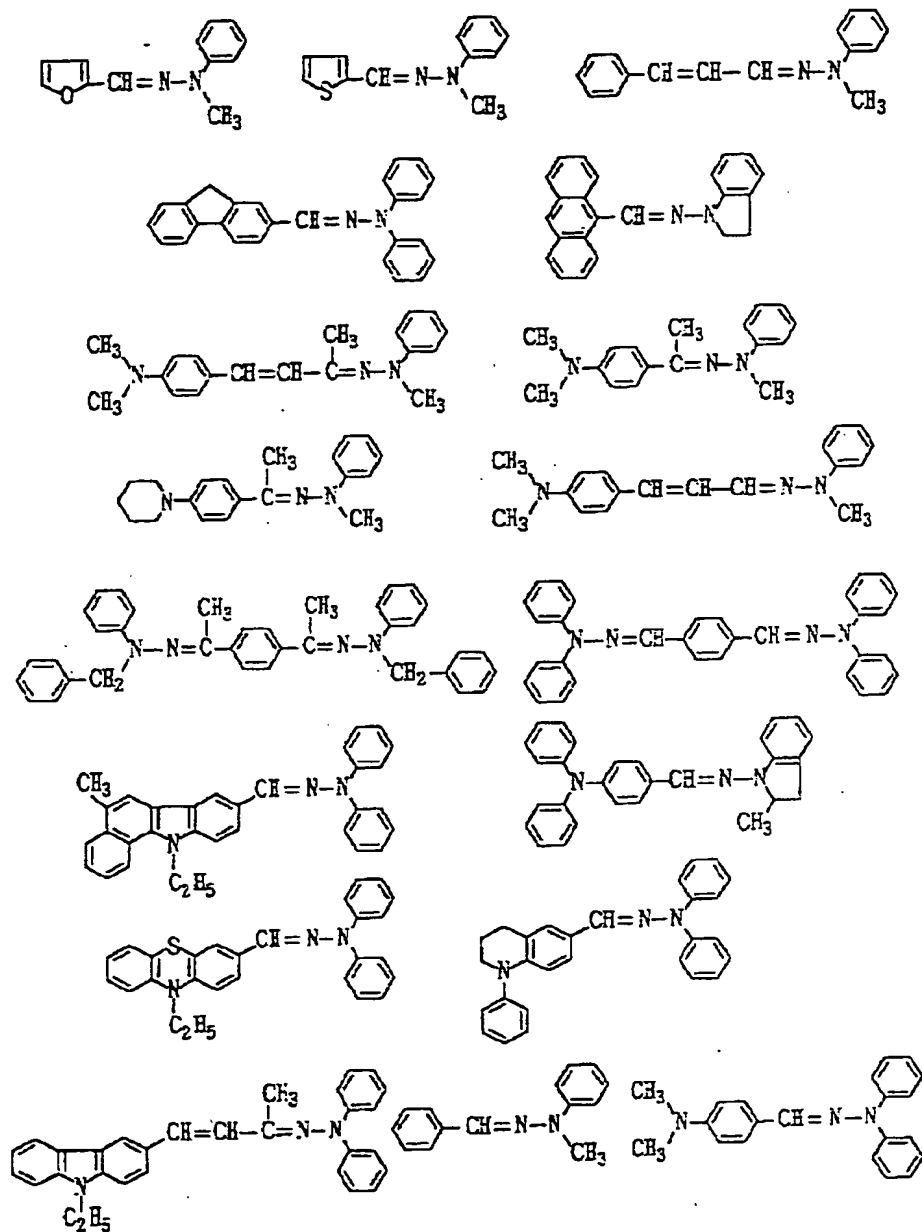


【0147】

40 【化74】

105

106

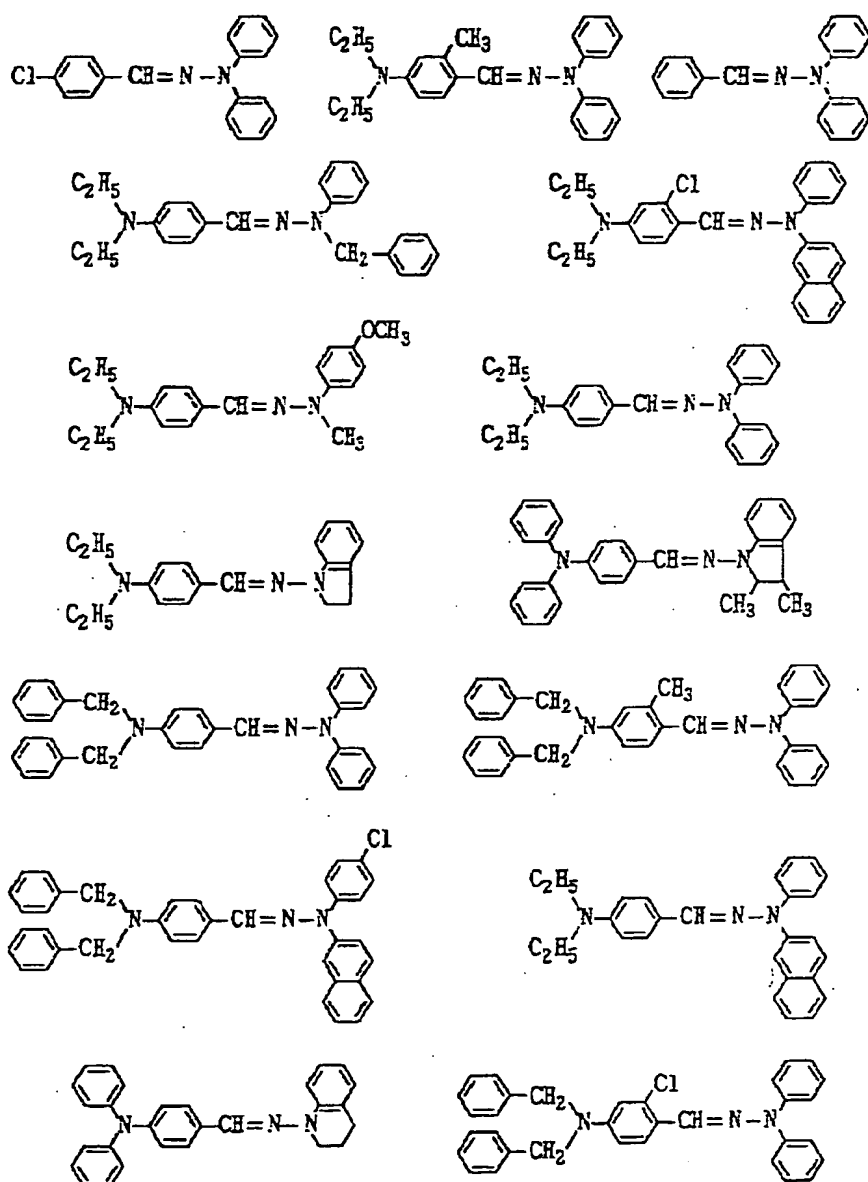


【0148】

【化75】

107

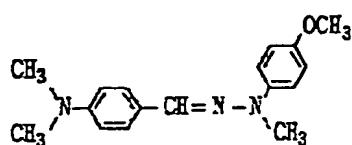
108



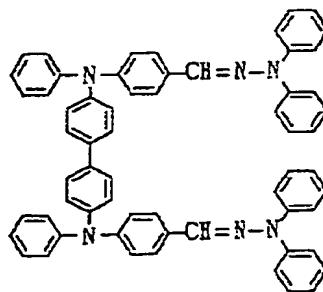
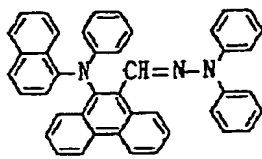
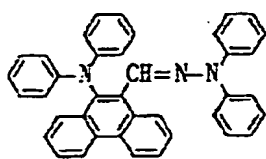
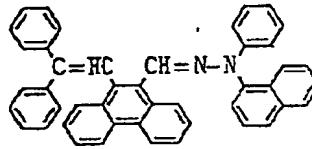
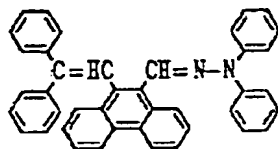
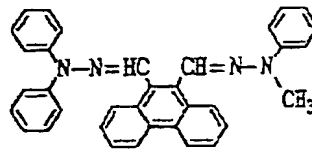
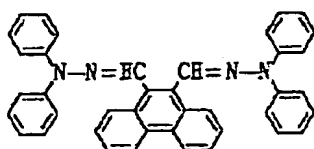
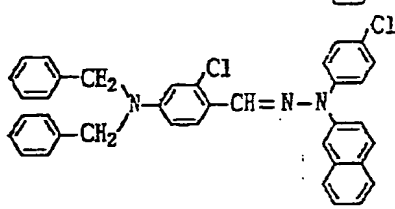
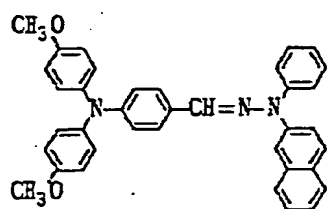
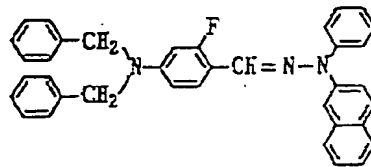
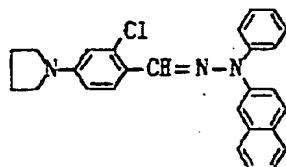
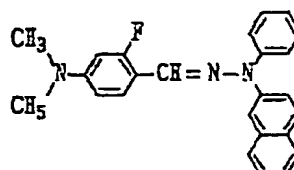
【0149】

40 【化76】

109



110

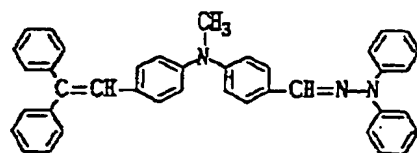


【0150】

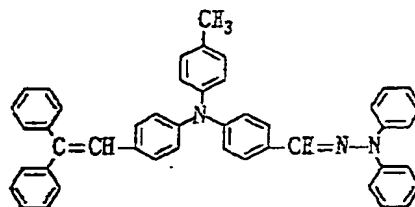
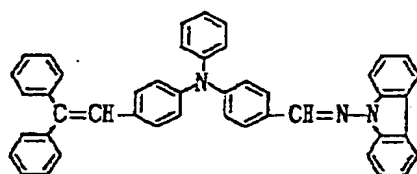
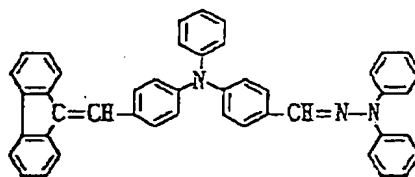
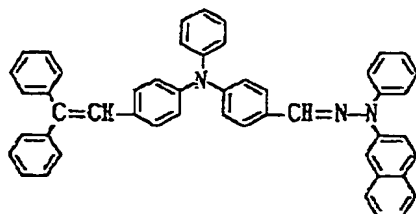
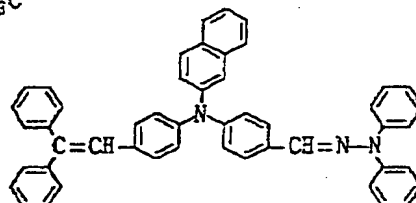
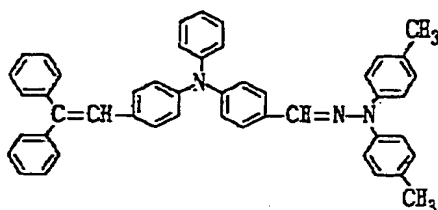
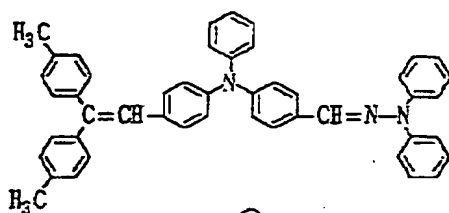
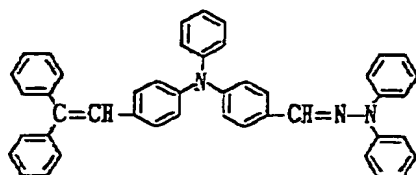
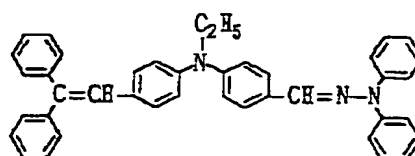
40

【化77】

111



112

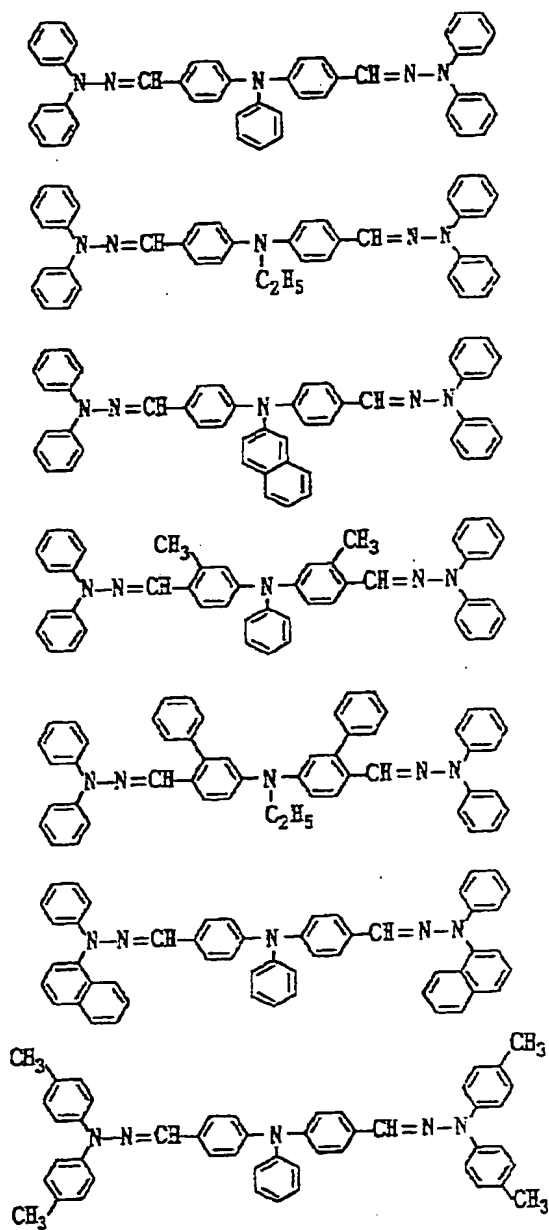


【0151】

【化78】

113

114

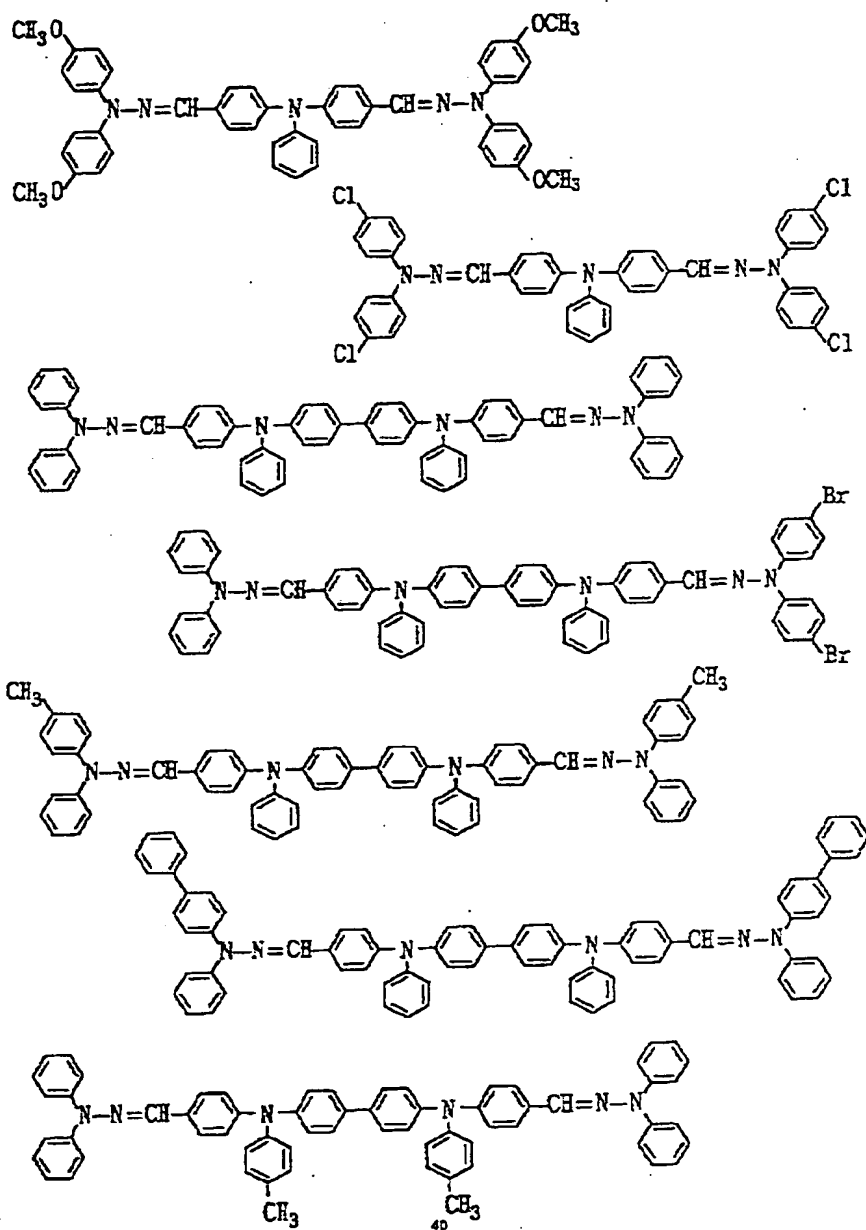


【0152】

【4279】

115

116

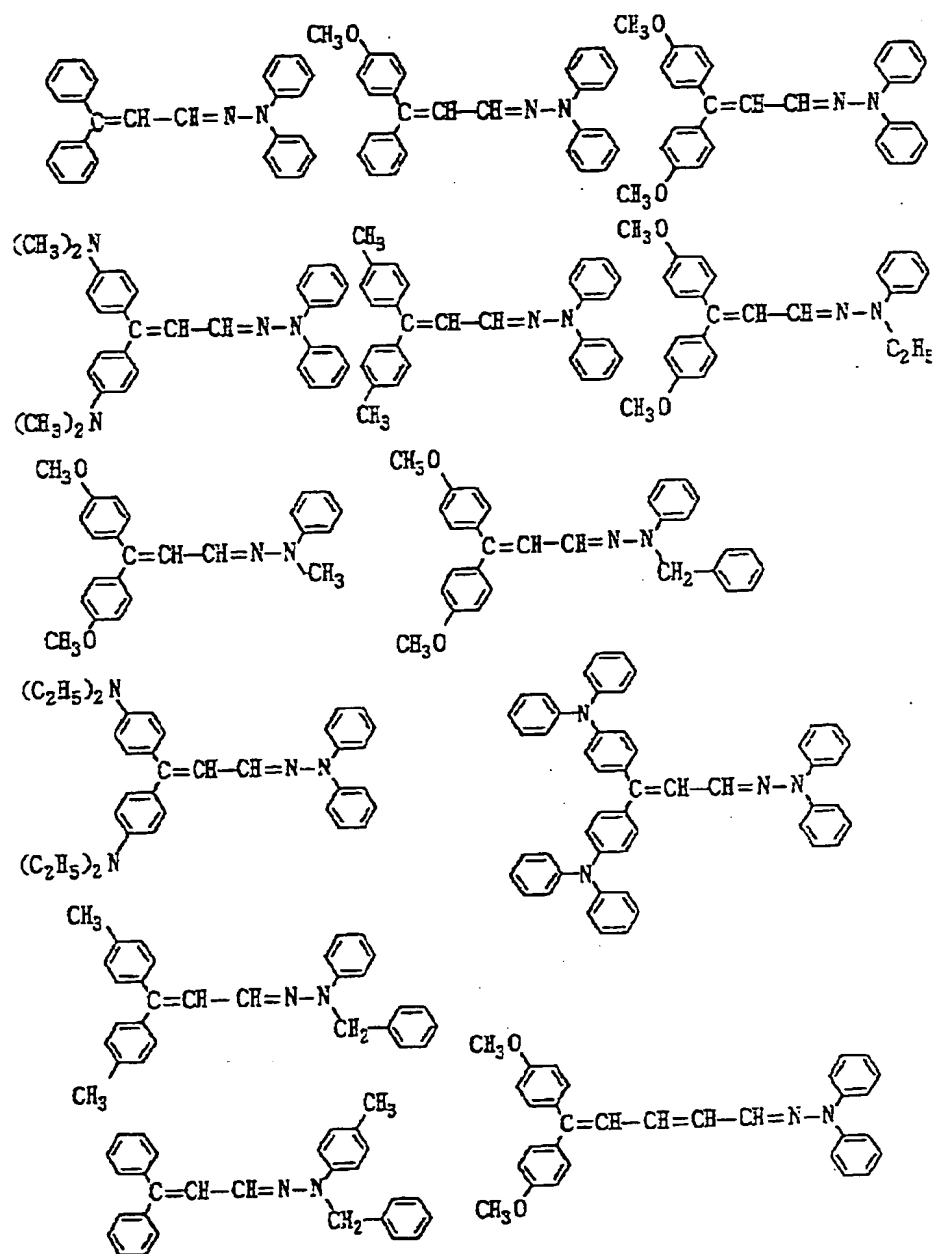


[0153]

[1480]

117

118

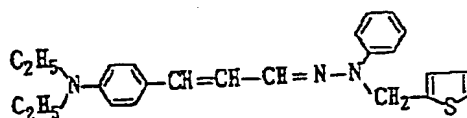
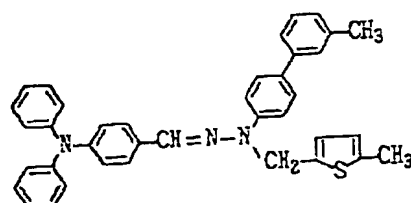
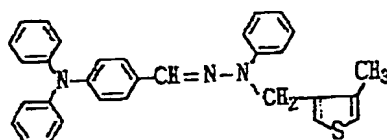
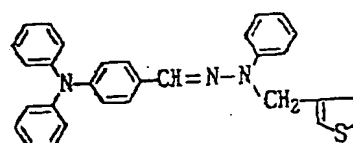
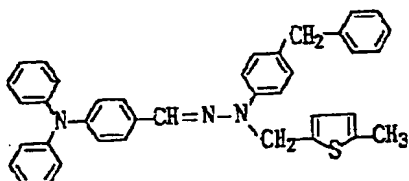
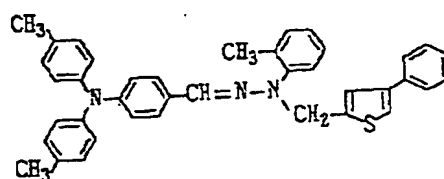
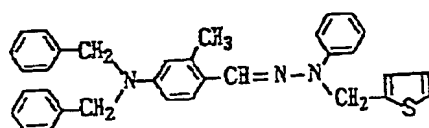
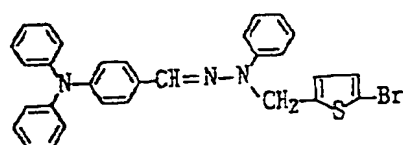
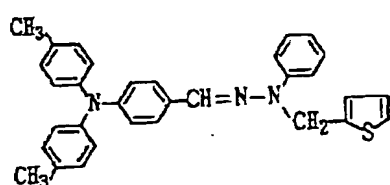
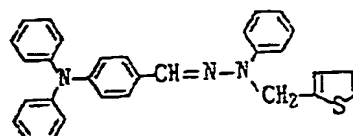
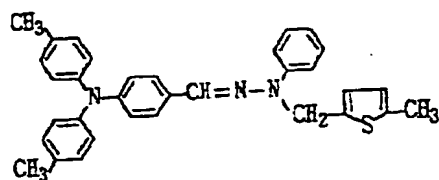
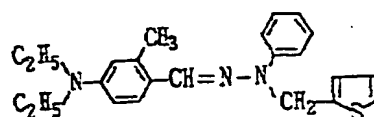
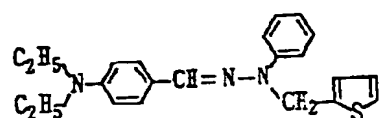


【0154】

【081】

119

120

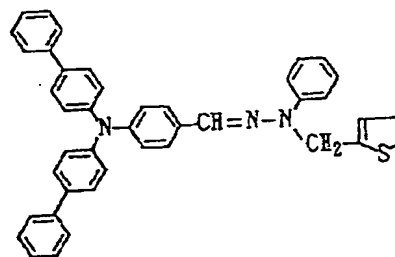
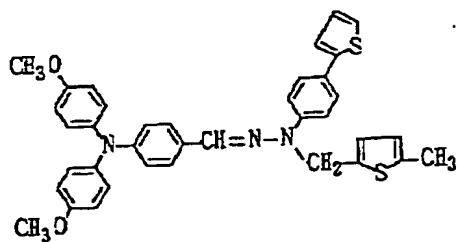
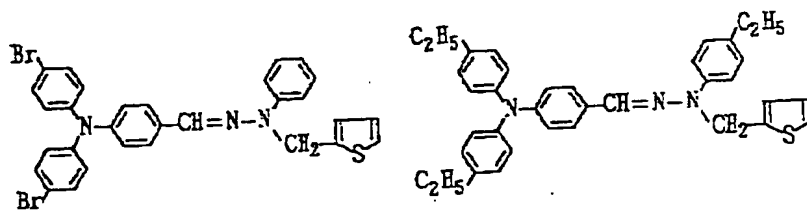
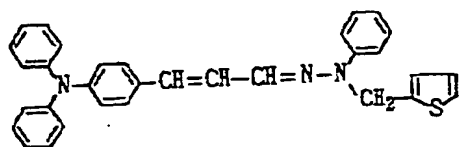
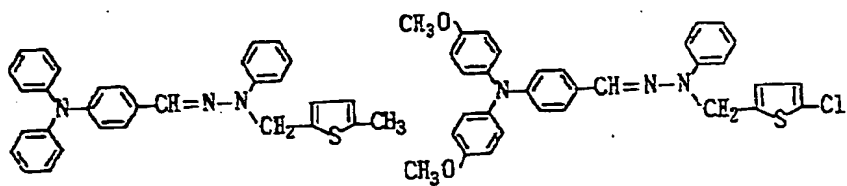


【0155】

【化82】

121

122

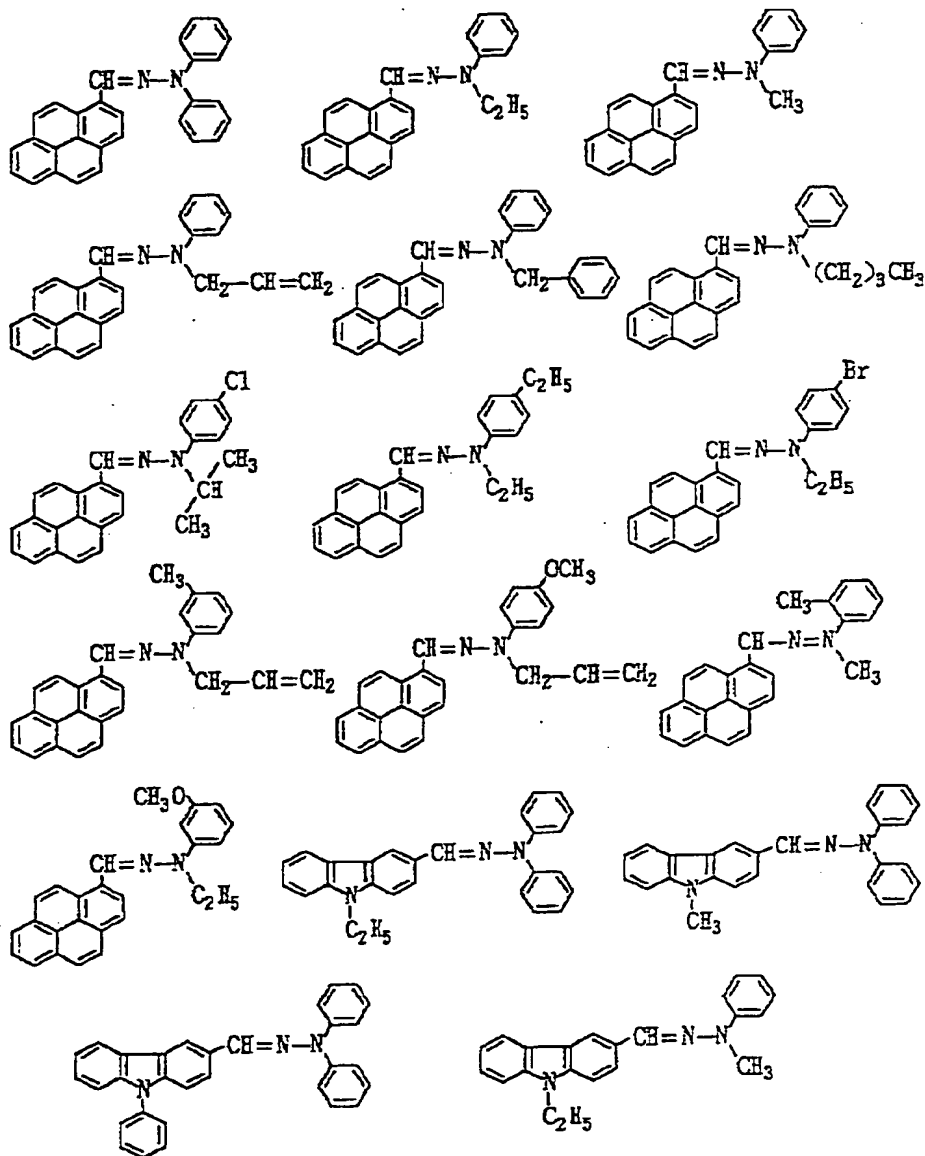


【0156】

【化83】

123

124



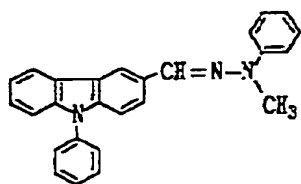
【0157】

40 【化84】

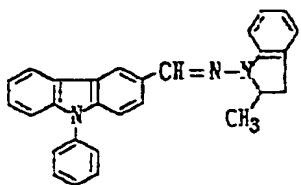
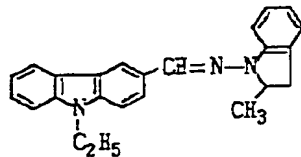
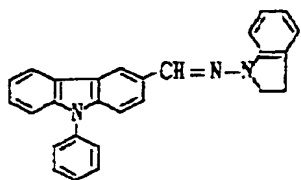
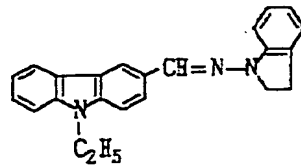
(64)

特開平11-172003

125



126



【0158】

20 【化85】

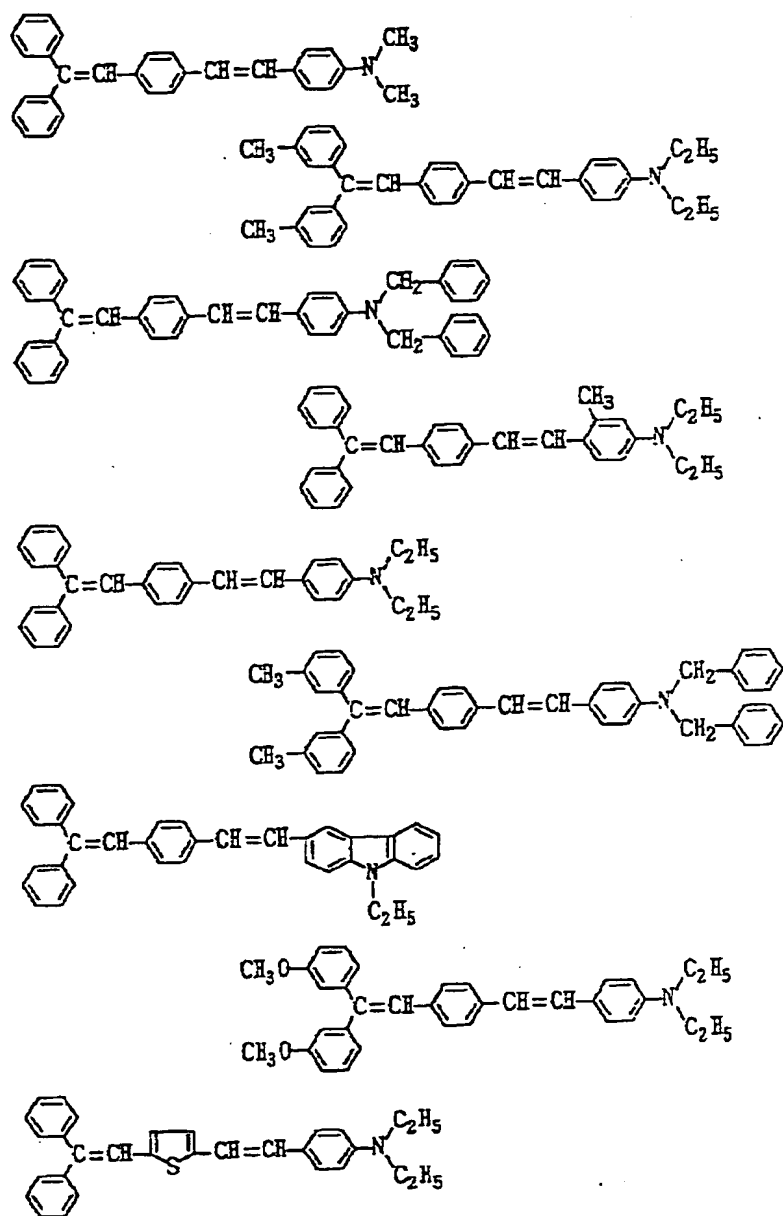
30

40

50

127

128

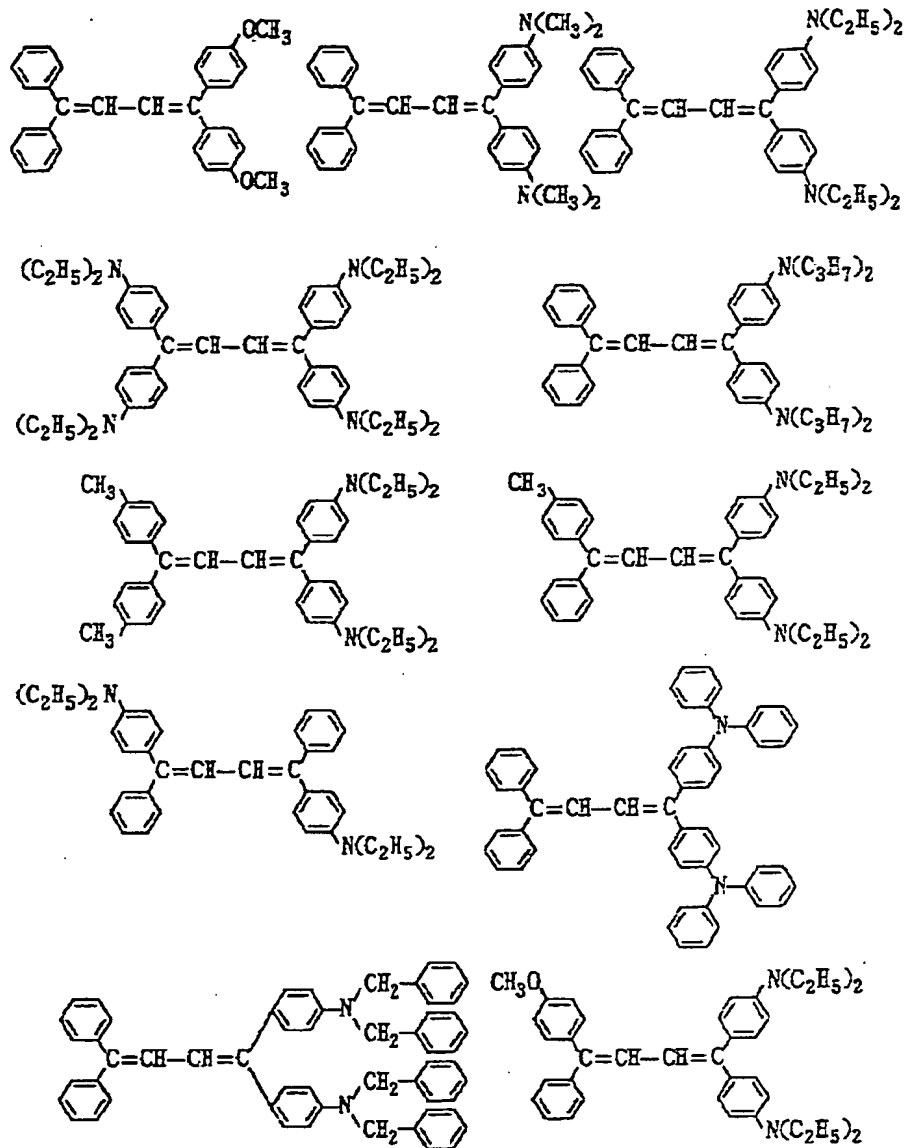


【0159】

【化86】

131

132

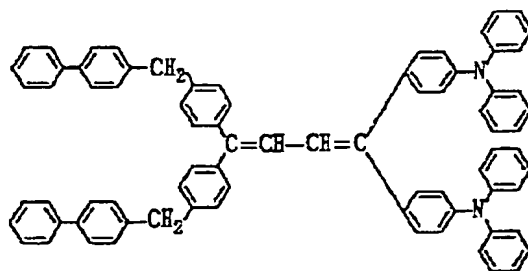
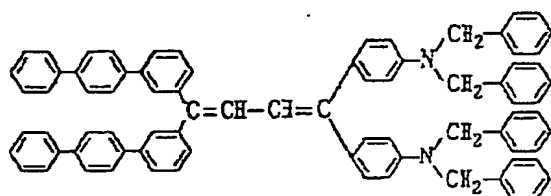
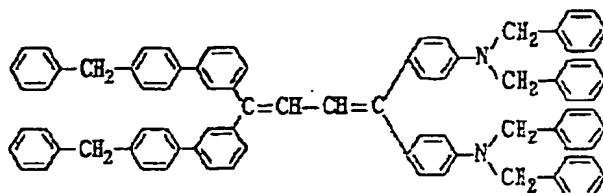
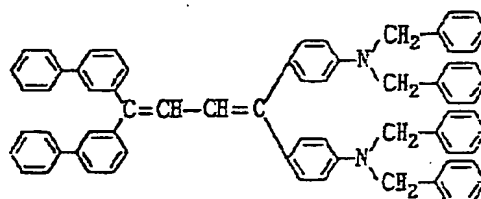
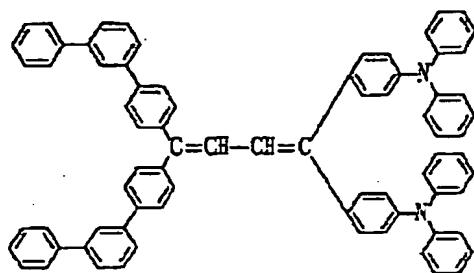


【0161】

40 【化88】

133

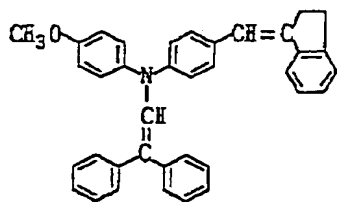
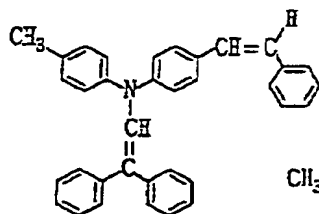
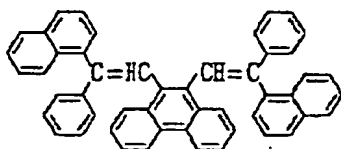
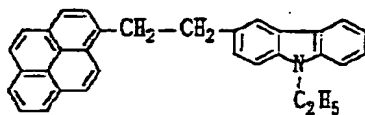
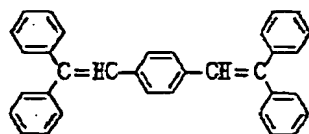
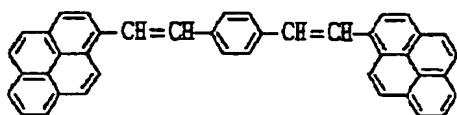
134



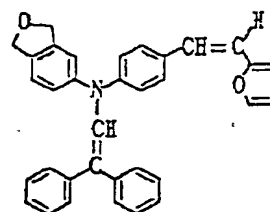
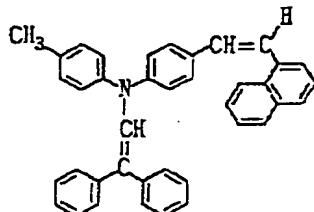
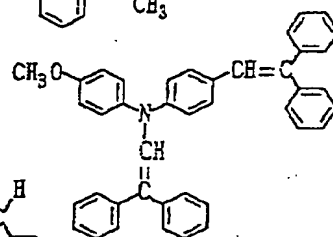
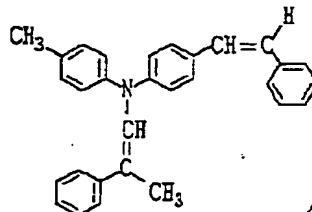
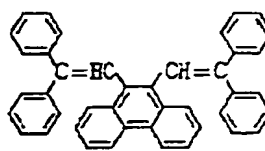
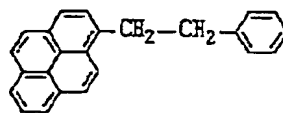
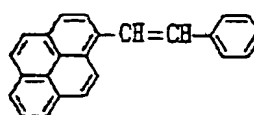
【0162】

40 【化89】

135



136



【0163】

40

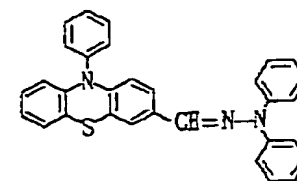
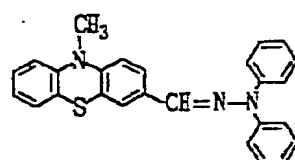
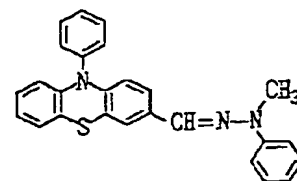
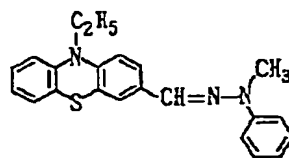
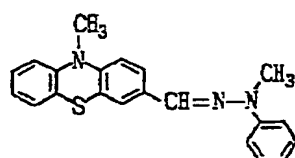
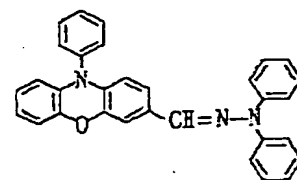
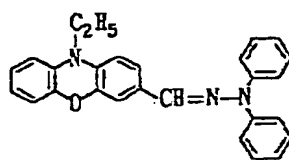
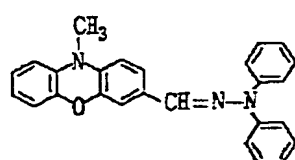
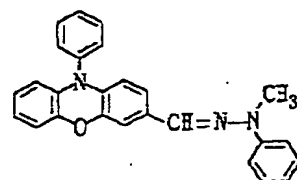
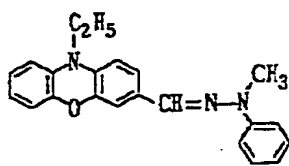
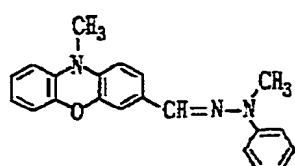
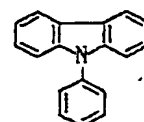
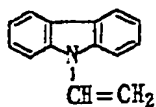
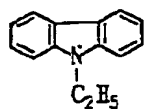
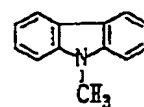
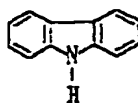
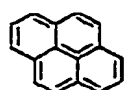
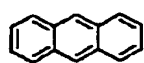
【化90】

(70)

特開平11-172003

137

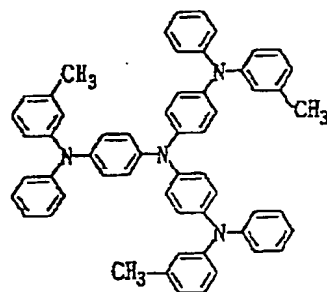
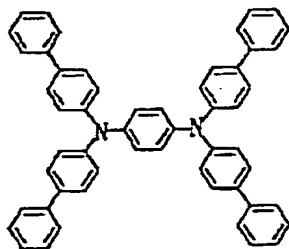
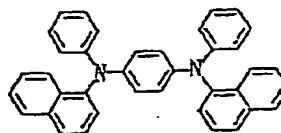
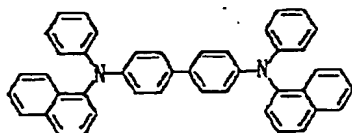
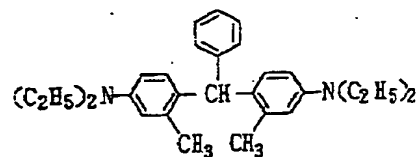
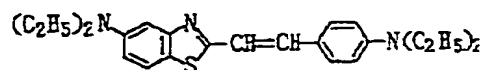
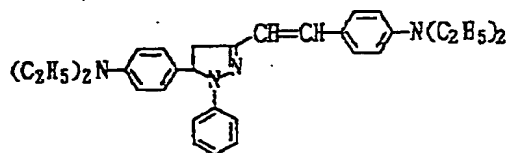
138



【0164】

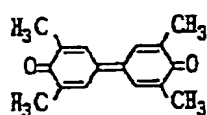
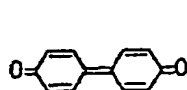
【化91】

140

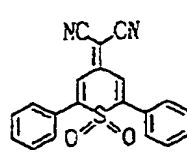
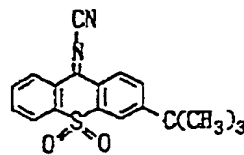
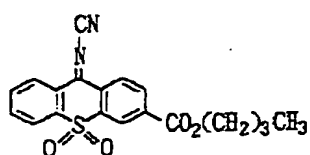
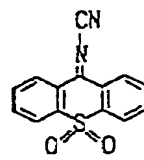
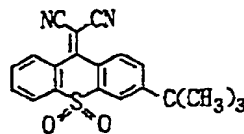
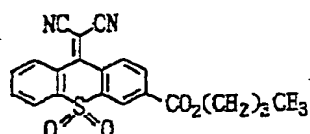
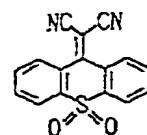
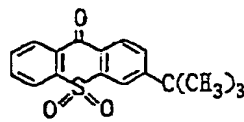
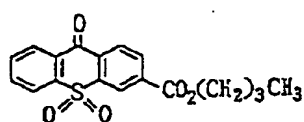
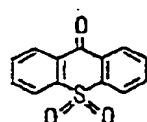
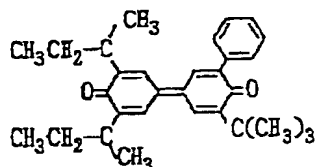
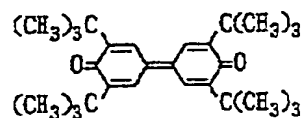
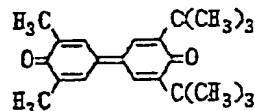
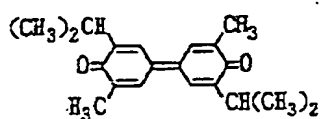
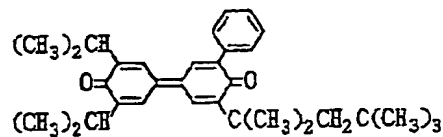
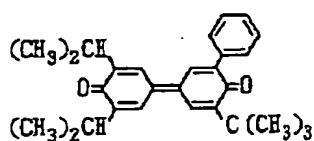
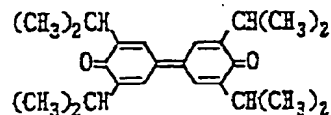


【化92】

141



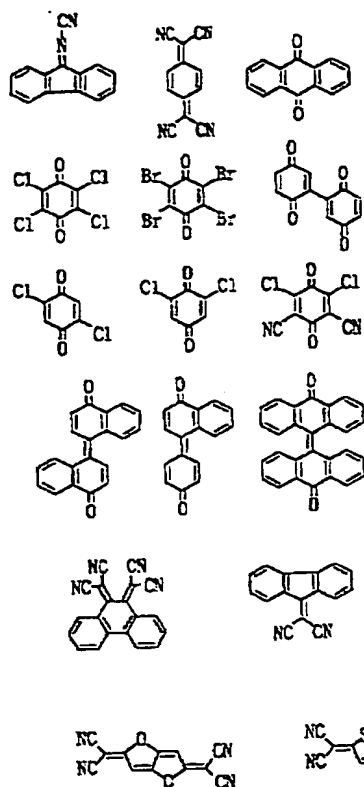
142



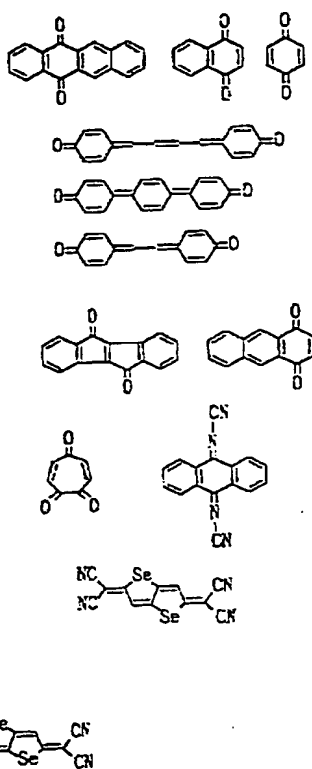
【0166】

40 【化93】

143



144



【0167】本発明の電子写真感光体においては、前記導電性基体と感光層との間に、通常使用されるような下引き層を設けることができる。この下引き層としては、酸化チタンや酸化アルミニウム、ジルコニア、チタン酸、ジルコン酸、ランタン酸、チタンブラック、シリカ、チタン酸鉛、チタン酸バリウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化珪素などの微粒子、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、カゼイン、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、セルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピチラール樹脂などの成分を使用することができる。また、この下引き層に用いる樹脂として、前記バインダー樹脂を用いてもよいし、本発明のポリカーボネート樹脂を用いてもよい。これら微粒子や樹脂は単独または種々混合して用いることができる。これらの混合物として用いる場合には、無機質微粒子と樹脂を併用すると、平滑性のよい皮膜が形成されることから好適である。

【0168】この下引き層の厚みは、0.01～10ミクロン、好ましくは0.01～1ミクロンである。この厚みが0.01ミクロン未満であると、下引き層を均一に形成することが困難であり、また10ミクロンを超えると電子写真特性が低下することがある。また、前記導

電性基体と感光層との間には、通常使用されるような公知のブロッキング層を設けることができる。このブロッキング層としては、前記のバインダー樹脂と同種の樹脂を用いることができる。また本発明のポリカーボネート樹脂を用いてもよい。このブロッキング層の厚みは、0.01～20ミクロン、好ましくは0.1～10ミクロンである。この厚みが0.01ミクロン未満であると、ブロッキング層を均一に形成することが困難であり、また20ミクロンを超えると電子写真特性が低下することがある。

【0169】さらに、本発明の電子写真感光体には、感光層の上に、保護層を積層してもよい。この保護層には、前記のバインダー樹脂と同種の樹脂を用いることができる。また、本発明のポリカーボネート樹脂を用いることが特に好ましい。この保護層の厚みは、0.01～20ミクロン、好ましくは0.1～10ミクロンである。そして、この保護層には、前記電荷発生物質、電荷輸送物質、添加剤、金属やその酸化物、窒化物、塩、合金、カーボンブラック、有機導電性化合物などの導電性材料を含有していてもよい。

【0170】さらに、この電子写真感光体の性能向上のために、前記電荷発生層および電荷輸送層には、結合剤、可塑剤、硬化触媒、流動性付与剤、ピンホール制御

剤、分光感度増感剤(増感染料)を添加してもよい。また、繰返し使用に対しての残留電位の増加、帯電電位の低下、感度の低下を防止する目的で種々の化学物質、酸化防止剤、界面活性剤、カール防止剤、レベリング剤などの添加剤を添加することができる。

【0171】前記結合剤としては、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリ
10 アクリルアミド樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリイソブレン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリクロロブレン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチレール樹脂、ホルマール樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂などが挙げられる。また、熱および/または光硬化性樹脂も使用できる。いずれにしても、電気絶縁性で通常の状態
15 で皮膜を形成し得る樹脂であれば、特に制限はない。

【0172】この結合剤は電荷輸送物質に対して、5~200重量%の配合割合で添加することが好ましく、10~100重量%がより好ましい。この結合剤の配合割合が5重量%未満では感光層の皮膜が不均一になりやすく、画質が劣る傾向があり、200重量%を超えると感
20 度が低下し、残留電位が高くなる傾向がある。前記可塑剤の具体例としては、ビフェニル、塩化ビフェニル、o-ターフェニル、ハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタレン、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチレングリコールフタレート、トリフェニルフォスフェート、ジイソブチルアジベ
25 ート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ラウリル酸ブチル、メチルフタリルエチルグリコレート、ジメチルグリコールフタレート、メチルナフタレン、ベンゾフェノン、ポリプロピレン、ポリスチレン、フルオロ炭化水素などが挙げられる。

【0173】前記硬化触媒の具体例としては、メタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジニルナフタレンスルホン酸などが挙げられ、流動性付与剤としては、モダフロー、アクロナール4Fなどが挙げられ、
30 ビンホール制御剤としては、ベンゾイン、ジメチルフタレートが挙げられる。これら可塑剤や硬化触媒、流動付与剤、ビンホール制御剤は、前記電荷輸送物質に対して、5重量%以下で用いることが好ましい。

【0174】また、分光感度増感剤としては、増感染料を用いる場合には、例えばメチルバイオレット、クリスタルバイオレット、ナイトブルー、ビクトリアブルーなどのトリフェニルメタン系染料、ニリスロシン、ローダ
35 ミンB、ローダミン3R、アクリジンオレンジ、フラベオシンなどのアクリジン染料、メチレンブルー、メチレ

ングリーンなどのチアジン染料、カプリブルー、メルドラブルーなどのオキサジン染料、シアニン染料、メロシ
40 アニン染料、スチリル染料、ビリリウム塩染料、チオビリリウム塩染料などが適している。

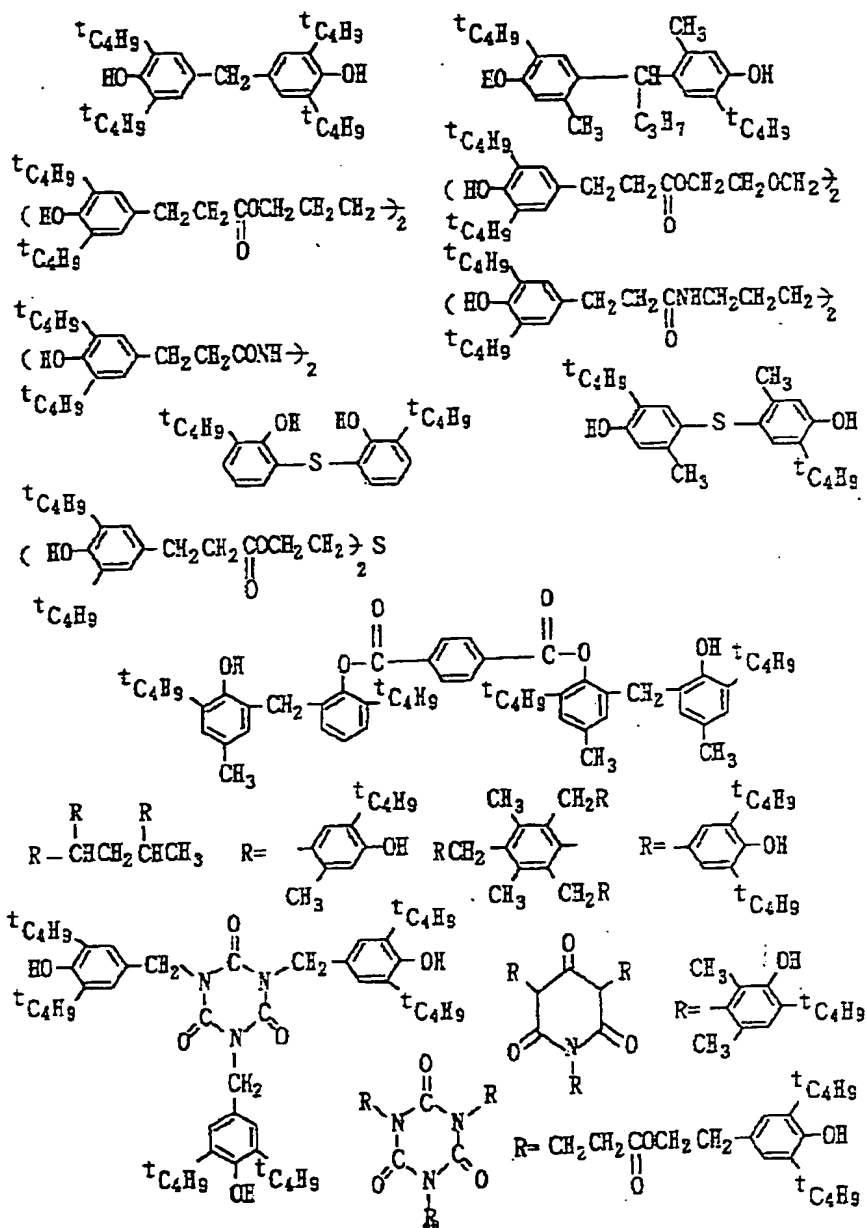
【0175】感光層には、感度の向上、残留電位の減少、反復使用時の疲労低減などの目的で、電子受容性物質を添加することができる。その具体例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブromo無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブ
45 ゾモ無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、1, 3, 5-トリニトロベンゼン、p-ニトロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノンクロロイミド、クロラニ
50 ル、プロマニル、ベンゾキノン、2, 3-ジクロロベンゾキノン、ジクロロジシアノパラベンゾキノン、ナフトキノン、ジフェノキノン、トロポキノン、アントラキノ
ン、1-クロロアントラキノン、ジニトロアントラキノ
ン、4-ニトロベンゾフェノン、4, 4'-ジニトロベン
55 ソフェノン、4-ニトロベンザルマロンジニトリル、 α -シアノ- β -(p-シアノフェニル)アクリル酸エチル、9-アントラセニルメチルマロンジニトリル、1-シアノ-
(p-ニトロフェニル)-2-(p-クロロフェニル)エチレン、2, 7-ジニトロフルオレノン、
2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、2, 4, 5, 7-
60 テトラニトロフルオレノン、9-フルオレニリデン-
(ジシアノメチレンマロノニトリル)、ポリニトロ-9-
フルオレニリデン-
(ジシアノメチレンマロノジニトリル)、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ
安息香酸、3, 5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ
安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3, 5-ジニトロサ
リチル酸、フタル酸、メリット酸などの電子親和力の
65 大きい化合物が好ましい。これら化合物は電荷発生層、電荷輸送層のいずれに加えてもよく、その配合割合は、電荷発生物質または電荷輸送物質に対して0.01~200重量%、好ましくは0.1~50重量%である。

【0176】また、表面性の改良のため、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、四フッ化エチ
70 レン六フッ化プロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂およびそれらの共重合体、フッ素系グラフトポリマーを用いてもよい。これら表面改質剤の配合割合は、前記バインダー樹脂に対して、0.1~60重量%、好ましくは5~40重量%である。この配合割合が0.1重量%より少ないと、表面耐久性、表面エネルギー低下などの表面改質が充分でなく、60重量%より多いと、電子写真特性の低下を招くことがある。

【0177】前記酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒン

149

150

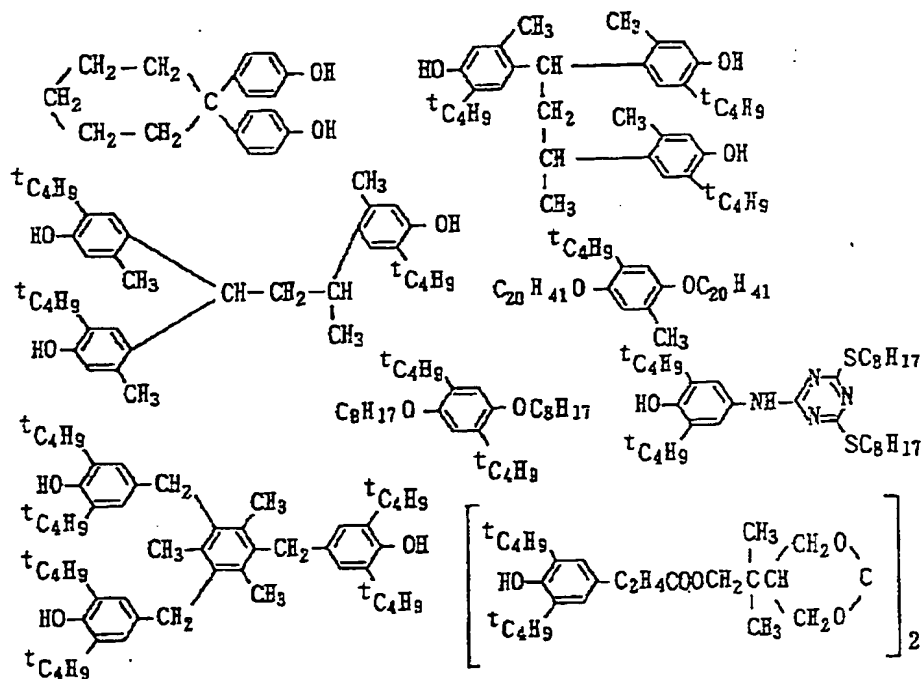
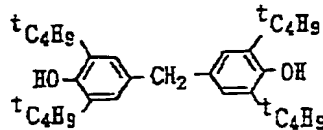
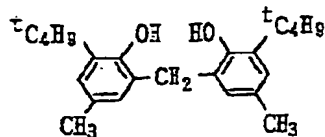
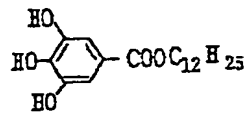
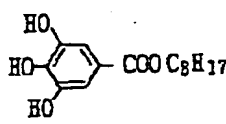
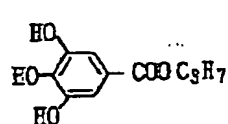
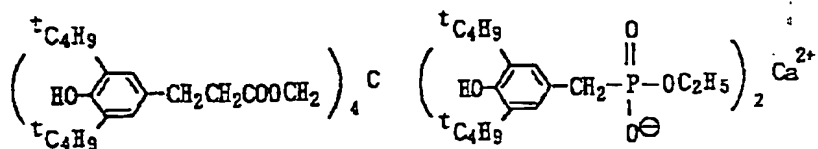


【0181】

【化96】

151

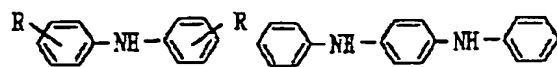
152



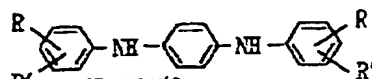
【0182】また、芳香族アミン系の酸化防止剤として 40 【0183】
は、以下の例がある。 【化97】

153

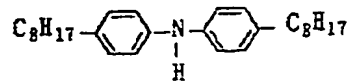
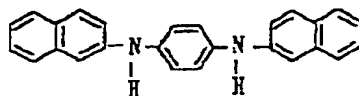
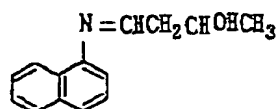
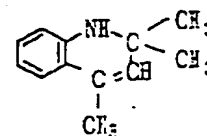
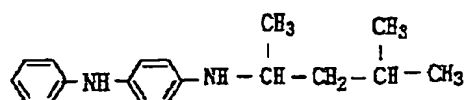
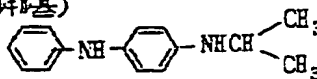
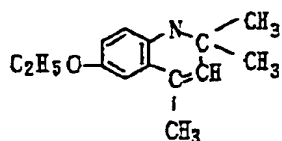
154



(R:メチル基、
エチル基等の
アルキル基)



(R:メチル基、
エチル基等の
アルキル基)



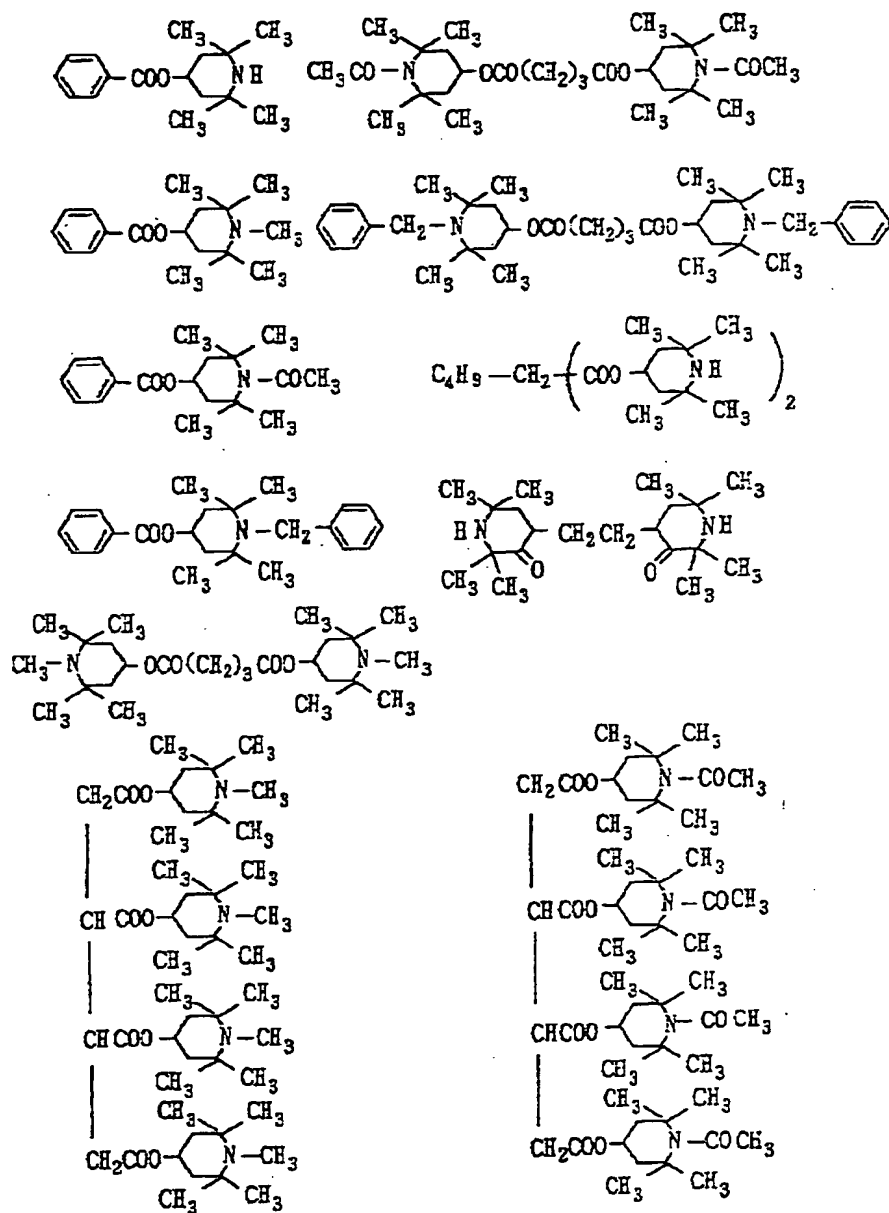
【0184】また、ヒンダードアミン系の酸化防止剤として、以下の例がある。

【0185】

30 【化98】

155

156



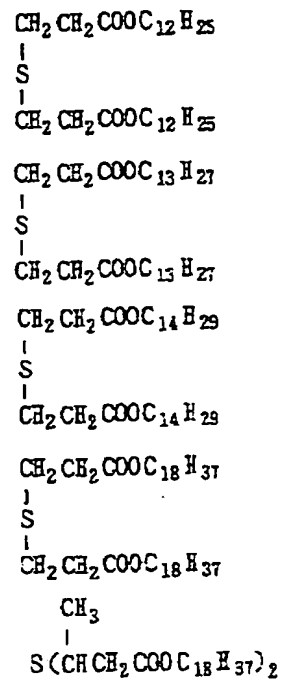
【0186】また、スルフィド系の酸化防止剤としては、以下の例がある。

【0187】
【化99】

(80)

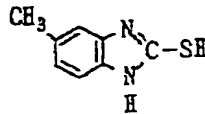
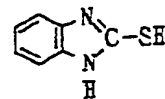
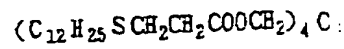
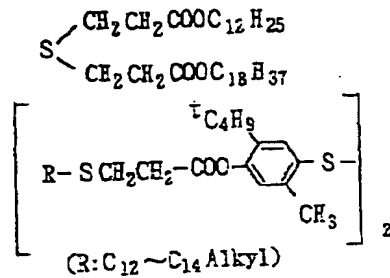
特開平11-172003

157



【0188】有機リン系の酸化防止剤としては、以下の例がある。

158



【0189】
【化100】

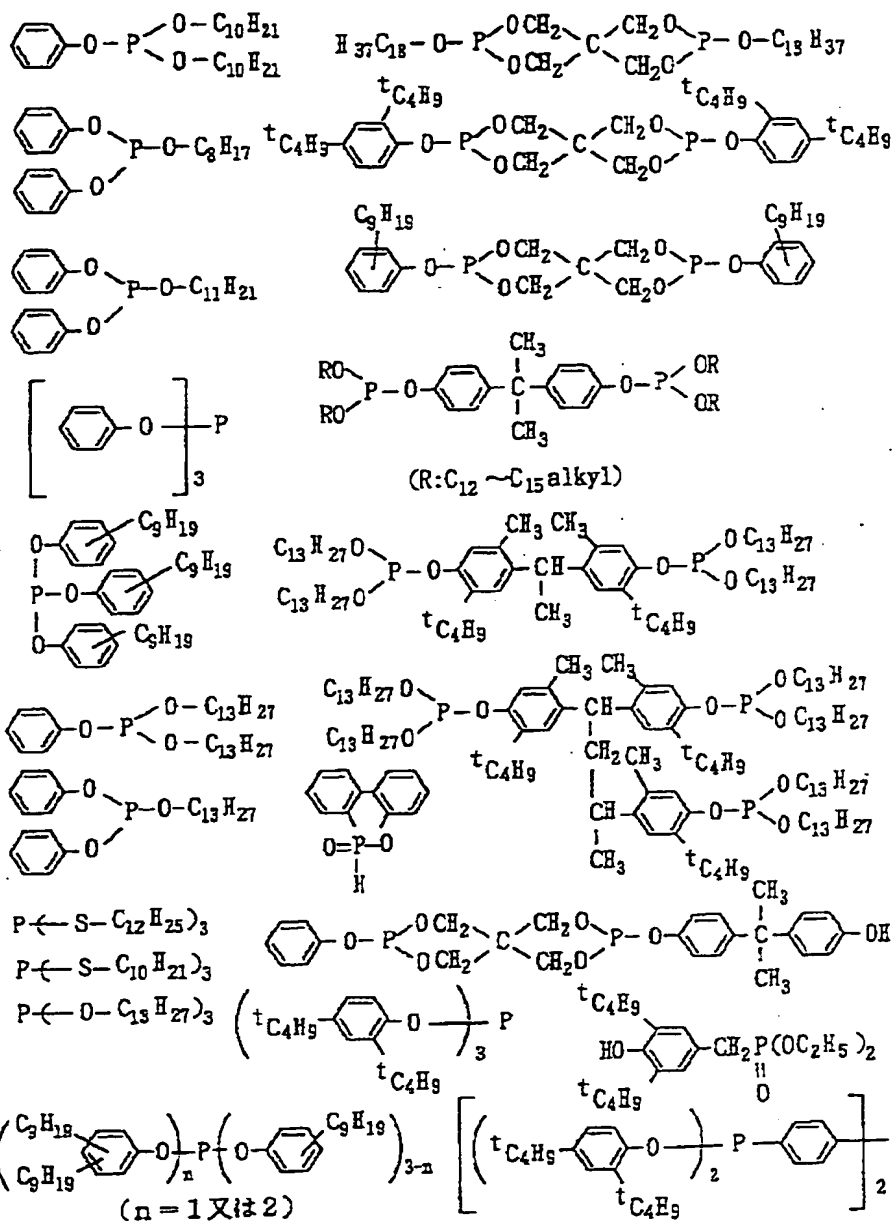
30

40

50

159

160



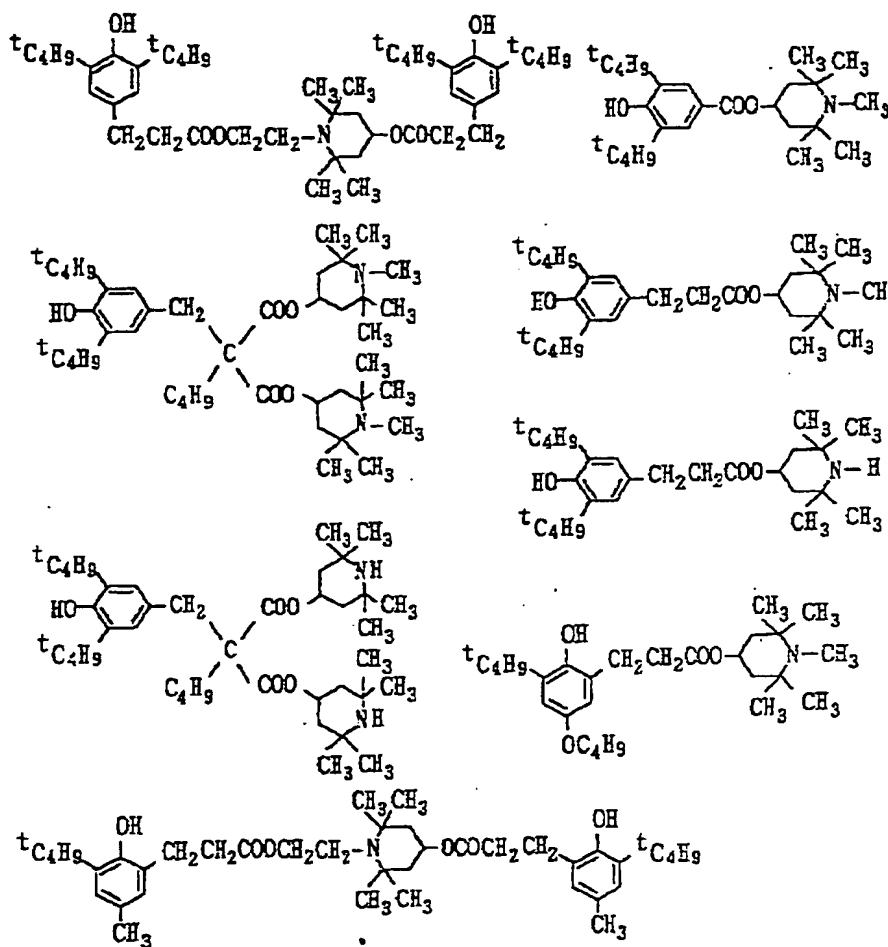
【0190】さらに、ヒンダードフェノール構造単位と
ヒンダードアミン構造単位とを同一分子内に有する酸化
防止剤としては、以下の例がある。

【0191】

【化101】

161

162



【0192】これら酸化防止剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい、そして、これらは前記感光層のほか、表面保護層や下引き層、ブロッキング層に添加してもよい。前記電荷発生層、電荷輸送層の形成の際に用いる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼンなどの芳香族系溶媒や、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、エチルセロソルブなどのエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミドなどが挙げられる。これら溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0193】つぎに、前記電荷輸送層を形成する方法としては、前記電荷輸送物質、添加剤、バインダー樹脂の

形成に用いる前記炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂および前記珪素化合物ならびに前記触媒を溶媒に分散または溶解させてなる塗工液を調製し、これを所定の下地となる例えば前記電荷発生層の上に塗工し、前記ポリカーボネート樹脂中の炭素-炭素不飽和結合をヒドロシリル化して、重合体鎖が架橋化したポリカーボネート樹脂がバインダー樹脂として電荷輸送物質と共存する形態の電荷輸送層を形成する。ここで、前記触媒は、塗工液中には添加することなく電荷輸送層を形成した後、これを添加してもよい。

【0194】前記塗工液を調製する方法としては、前記の調合原料をボールミル、超音波、ペイントシェーカー、レッドデビル、サンドミル、ミキサー、アトライターなどを用いて、分散あるいは溶解させることができる。このようにして得られた塗工液を塗工する方法については、浸漬塗工法、静電塗工法、粉体塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法、アプリケーター塗工法、スプレーコーター塗工法、バーコーター塗工法、ロールコー

ター塗工法、ディップコーター塗工法、ドクターブレード塗工法、ワイヤーバー塗工法、ナイフコーター塗工法、アトライター塗工法、スピナー塗工法、ビード塗工法、ブレード塗工法、カーテン塗工法などが採用できる。

【0195】また、単層型電子写真感光体の感光層の形成は、前記の電荷輸送物質、電荷輸送物質、添加剤、バインダー樹脂の形成に用いる炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂、珪素化合物、触媒を溶媒に分散または溶解した溶液を所定の下地となる基体上に塗布し、前記ポリカーボネート樹脂中の炭素-炭素不飽和結合をヒドロシリル化することにより行われる。この場合の塗工液を調製やその塗工法、添加剤などに関しては、上記積層型電子写真感光体の感光層の形成の場合と同様である。さらに、この単層型電子写真感光体においても、上記と同様に下引き層、ブロッキング層、表面保護層を設けてもよい。これら層の形成にも、本発明の架橋ポリカーボネート樹脂を用いることが好ましい。

【0196】単層型電子写真感光体における感光層の厚さは、5~100ミクロン、好ましくは8~50ミクロンであり、これが5ミクロン未満であると初期電位が低くなりやすく、100ミクロンを超えると電子写真特性が低下することがある。この単層型電子写真感光体の製造に用いられる電荷発生物質：バインダー樹脂の比率は、重量比で1:99~30:70、好ましくは3:97~15:85である。また、電荷輸送物質：バインダー樹脂の比率は、重量比で10:90~80:20、好ましくは30:70~70:30である。

【0197】つぎに、上記のように塗工して形成した塗膜中の炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂と珪素化合物との反応を行うが、この場合の反応温度は20~200℃、好ましくは50~150℃であり、反応時間は1秒間~24時間、好ましくは1分間~12時間である。このようにして得られる本発明の電子写真感光体は、優れた耐摩耗性を有し、長期間にわたって優れた耐刷性および電子写真特性を維持する感光体であり、複写機（モノクロ、マルチカラー、フルカラー；アナログ、デジタル）プリンター（レーザー、LED、液晶シャッター）、ファクシミリ、製版機などの各種の電子写真分野に好適に用いられる。

【0198】また、本発明の電子写真感光体を使用するにあたっては、帯電には、コロナ放電（コロトロン、スコトロン）、接触帯電（帯電ロール、帯電ブラシ）などが用いられる。また、露光には、ハロゲンランプや蛍光灯ランプ、レーザー（半導体、He-Ne）、LED、感光体内部露光方式のいずれを採用してもよい。現像には、カスケード現像、二成分磁気ブラシ現像、一成分絶縁トナー現像、一成分導電トナー現像などの乾式現像方式や湿式現像方式が用いられる。転写には、コロナ転写、ローラ転写、ベルト転写などの静電転写法や、圧力

転写法、粘着転写法が用いられる。定着には、熱ローラ定着、ラジエントフラッシュ定着、オープン定着、圧力定着などが用いられる。さらに、クリーニング・除電には、ブラシクリーナー、磁気ブラシクリーナー、静電ブラシクリーナー、磁気ローラクリーナー、ブレードクリーナーなどが用いられる。

【0199】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン74gを、6重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液550ミリリットルに溶解した溶液に、塩化メチレン250ミリリットルを加えて攪拌しながら、冷却下、該溶液にホスゲンガスを950ミリリットル/分間の割合で15分間吹き込んだ。ついで、この反応液を静置して有機層を分離し、重合度が2~4であり、分子末端がクロロホーマート基であるポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液を得た。

【0200】このポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液200ミリリットルに、塩化メチレンを加えて全量を450ミリリットルとした後、これに、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン20.6gを、8重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液150ミリリットルと混合し、さらに分子重量調節剤としてp-tert-ブチルフェノール2.0gを加えた。つぎに、この混合液を激しく攪拌しながら、触媒として7重量%濃度のトリエチルアミン水溶液を2ミリリットル加え、28℃において、攪拌下に1.5時間反応した。反応終了後、反応生成物を塩化メチレン1リットルで希釈し、ついで、水1.5リットルで2回、0.01規定濃度の塩酸1リットルで1回、さらに水1リットルで2回の順で洗浄した後、有機層をメタノール中に投入し、析出した固体を濾過して乾燥することにより、ポリカーボネート樹脂を得た。上記で得られたポリカーボネート樹脂につき、塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/デシリットルの溶液の20℃で測定（以下の実施例も同一条件において測定）した還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ は、0.89デシリットル/gであった。還元粘度の測定は、融合社製の自動粘度測定装置VMR-042を用い、自動粘度用ウッペローデ改良型粘度計(RM型)で測定した。また、このポリカーボネート樹脂について測定した¹H-NMRスペクトルにおいては、3.5ppmおよび5.1ppmにアリル基に基づく吸収ピークが認められ、また7~8ppmに全芳香族に基づく吸収ピークが認められ、これらの強度比より、[a] 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する繰返し単位と、[b] 2, 2-ビス(3-アリル

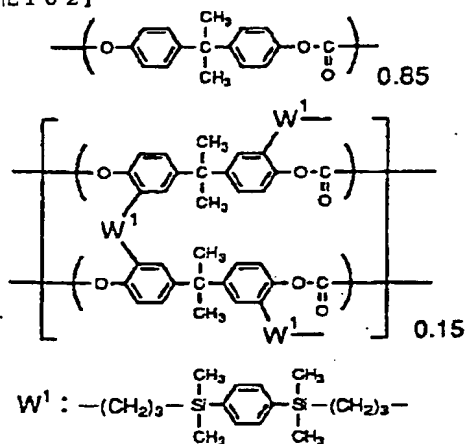
4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する繰返し単位との共重合組成を算出した結果、[a]:[b]=0.85:0.15であった。

【0201】(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造
次に、上記(1)で得られたポリカーボネート樹脂0.5gおよび珪素化合物として1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン0.065gを、塩化メチレン5ミリリットルに溶解し、これに触媒として白金-1,1,3,3-テトラメチルジビニルジシロキサン錯体0.002gのキシレン溶液(濃度:5重量%)を添加し、これをポリエチレンテレフタレートフィルム上に、アプリケーションを用いてキャスト製膜した。ついで、これを1時間風乾した後、120℃に昇温して、常圧で2時間反応させ、さらに120℃、1mmHgの条件で12時間乾燥することにより、ヒドロシリル化によって架橋されたポリカーボネート樹脂のフィルムを得た。

【0202】ここで得られた架橋ポリカーボネート樹脂について、赤外線吸収スペクトル分析を行った結果、架橋反応を行う前の同分析において認められていた1640cm⁻¹のビニル基の伸縮に基づく吸収が消失しており、このことから架橋反応を行う前のポリカーボネート樹脂に存在していたアリル基が架橋反応により飽和して、トリメチレン結合に変化したと考えられる。したがって、この架橋ポリカーボネート樹脂の化学構造は、下記のとおりであると認められた。

【0203】

【化102】



【0204】(3) 架橋ポリカーボネートの評価
上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂フィルムについては、その透明性を評価するため可視光線の光線透過率を測定するとともに、スガ試験機社製のスガ摩耗試験機NUS-ISO-3型を用いて、耐摩耗性の評価試験をした。摩耗試験の条件としては、500gの荷重をかけた摩耗紙(スガ試験機社製;粒径3ミクロンのアルミナ粒子を含有)上で、試料を2000回往復運動

させた後の試料の重量減少量を測定する方法を採用した。これら結果を第1表に示す。第1表中の透明性の欄に、○印が表示してあるものは、350~600nmの波長域の全域における光線透過率が90%以上であったことを示し、×印が表示してあるものは、350~600nmの波長域において光線透過率が90%未満の波長域があったことを示す。

【0205】実施例2

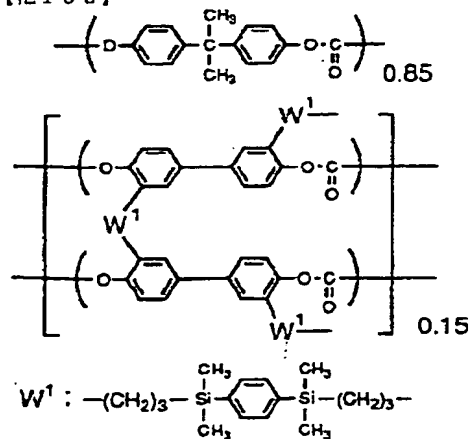
(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

実施例1で用いた2,2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル17.8gを用いた他は、実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を得た。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度[ηsp/c]は、0.86デシリットル/gであった。また、¹H-NMRスペクトルを測定した結果、3.5ppmおよび5.1ppmのアリル基に基づく吸収ピークと、7~8ppmの全芳香族水素に基づく吸収ピークとの強度比から、このポリカーボネート樹脂の共重合組成を算出した結果、[a]2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する繰返し単位と、[b]3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシビフェニルに由来する繰返し単位とが、[a]:[b]=0.85:0.15であった。

【0206】(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造
上記(1)で得られたポリカーボネート樹脂に対し、実施例1の(2)と同様にして珪素化合物を反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。得られた架橋ポリカーボネート樹脂の化学構造は、下記のとおりであると認められた。

【0207】

【化103】



【0208】(3) 架橋ポリカーボネートの評価
上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につ

き、実施例1の(3)と同様にして、透明性および耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

【0209】実施例3

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

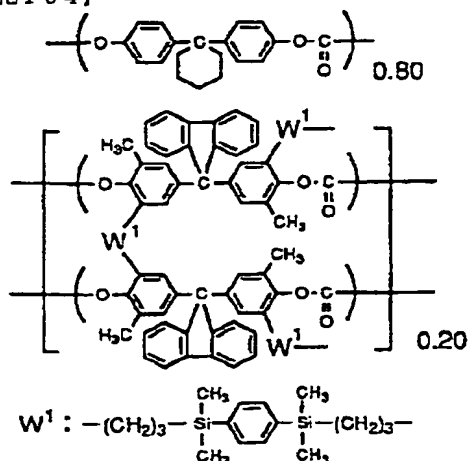
実施例1で用いた2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン87gを用い、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて、9, 9-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)フルオレン30.7gを用いた他は、実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を得た。ここで得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 $[\eta \text{ sp}/c]$ は、0.85デシリットル/gであった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した結果、3.5ppmおよび5.1ppmのアリル基に基づく吸収ピーク、および7~8ppmの全芳香族水素に基づく吸収ピークの強度比から、このポリカーボネート樹脂の共重合組成を算出した結果、[a] 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンに由来する繰返し単位と、[b] 9, 9-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)フルオレンに由来する繰返し単位とが、[a] : [b] = 0.80 : 0.20であった。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得られたポリカーボネート樹脂に対し、実施例1の(2)と同様にして珪素化合物を反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。得られた架橋ポリカーボネート樹脂の化学構造は、下記のとおりであった。

【0210】

【化104】



【0211】(3) 架橋ポリカーボネートの評価

上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性および耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

【0212】実施例4

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

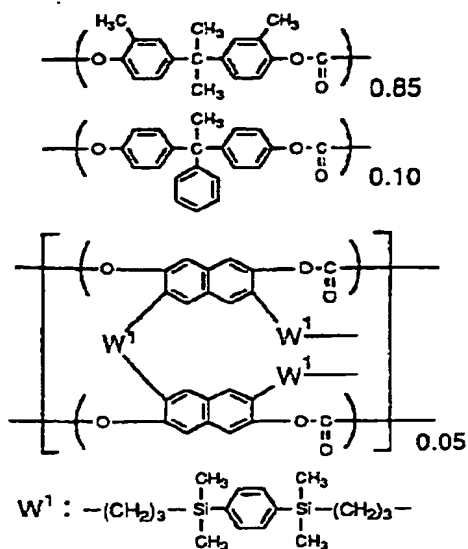
実施例1で用いた2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン83gを用い、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン12.8gおよび2, 7-ジヒドロキシ-3, 6-ジアリルナフタレン5.5gを用いた他は、実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を得た。ここで得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 $[\eta \text{ sp}/c]$ は、0.83デシリットル/gであった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した結果、3.5ppmおよび5.1ppmのアリル基に基づく吸収ピークと、1.7ppmの2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに基づく吸収ピークおよび7~8ppmの全芳香族水素に基づく吸収ピークの強度比から、このポリカーボネート樹脂の共重合組成を算出した結果、[a] 2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する繰返し単位と、[b] 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンに由来する繰返し単位、および[c] 2, 7-ジヒドロキシ-3, 6-ジアリルナフタレンに由来する繰返し単位とが、[a] : [b] : [c] = 0.85 : 0.10 : 0.05であった。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得られたポリカーボネート樹脂に対し、実施例1の(2)と同様にして珪素化合物を反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。得られた架橋ポリカーボネート樹脂の化学構造は、下記のとおりであった。

【0213】

【化105】



20

【0214】(3) 架橋ポリカーボネートの評価
上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

【0215】実施例5

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

実施例1で用いた2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン109gを用い、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン6.5gおよび1, 1-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン17.4gを用いた他は、実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を得た。ここで得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ は、0.78デシリットル/gであった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した結果、3.5ppmおよび5.1ppmのアリル基に基づく吸収ピークと、6.8ppmの2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに基づく吸収ピーク、および7~8ppmの全芳香族水素に基づく吸収ピークの強度比から、このポリカーボネート樹脂の共重合組成を算出した結果、[a] 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する繰返し単位と、[b] 2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する繰返し単位、および[c] 1, 1-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ

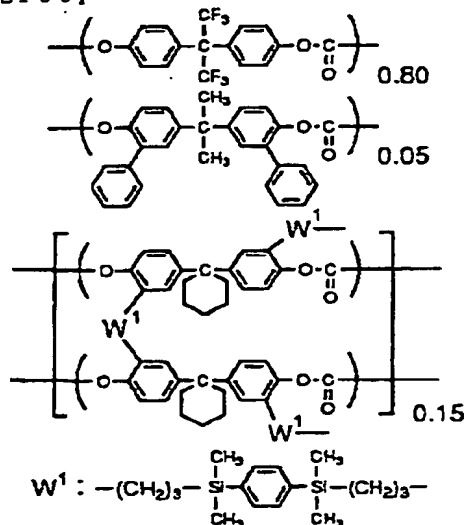
ンに由来する繰返し単位とが、[a] : [b] : [c] = 0.80 : 0.05 : 0.15であった。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得られたポリカーボネート樹脂に対し、実施例1の(2)と同様にして珪素化合物を反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。得られた架橋ポリカーボネート樹脂の化学構造は、下記のとおりであった。

【0216】

【化106】



【0217】(3) 架橋ポリカーボネートの評価
上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につ

30

40

50

き、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

実施例6

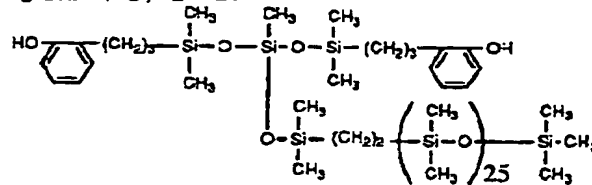
(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

実施例1で用いた2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-プロペン73gを用い、2, 2-ビス

(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えてビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン23.6gおよび下記シリコン変性ビスフェノール1gを用いた他は、実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を得た。

【0218】

【化107】



【0219】ここで得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ は、0.85デシットル/gであった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した結果、5ppmのビニル基に基づく吸収ピークと、0ppmの上記シリコン変性ビスフェノールに基づく吸収ピーク、および7~8ppmの全芳香族水素に基づく吸収ピークの強度比から、このポリカーボネート樹脂の共重合組成を算出した結果、[a] 3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-プロペンに由来する繰返し単位と、[b] ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタンに由来する繰返し単位、および[c] 上記シリコ

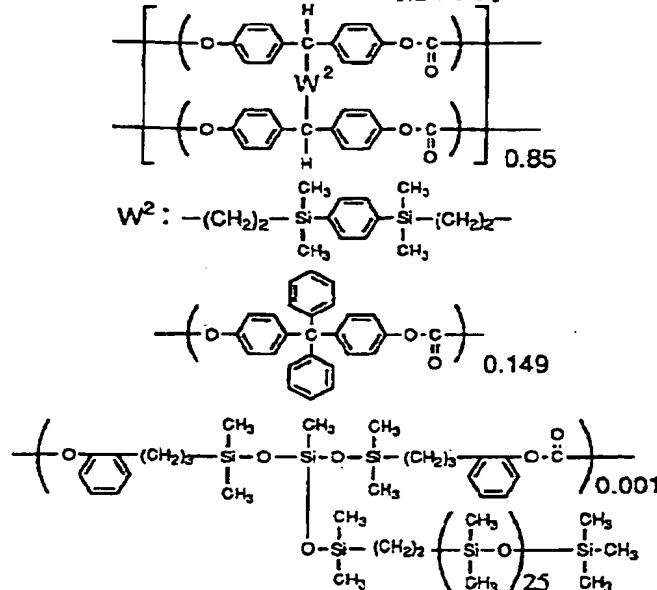
ン変性ビスフェノールに由来する繰返し単位とが、[a] : [b] : [c] = 0.85 : 0.149 : 0.001であった。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得られたポリカーボネート樹脂に対し、実施例1の(2)と同様にして珪素化合物を反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。得られた架橋ポリカーボネート樹脂の化学構造は、下記のとおりであった。

【0220】

【化108】



【0221】(3) 架橋ポリカーボネートの評価
上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩

耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

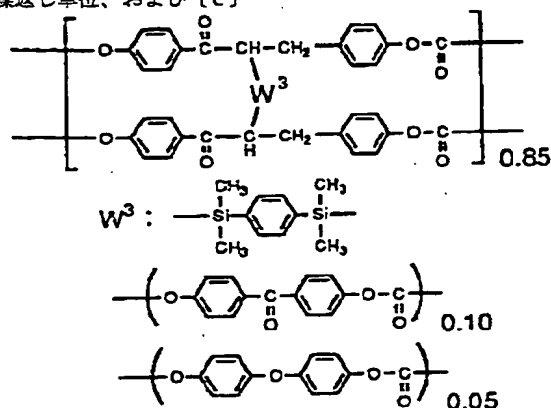
実施例7

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート

樹脂の製造

実施例1で用いた2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて4, 4'-ジヒドロキシベンザルアセトフェノン〔別名: 4, 4'-ジヒドロキシカルボン〕78gを用い、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン9.4gおよび4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル4.6gを用いた他は、実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を得た。

【0222】ここで得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ は、0.84デシリットル/gであった。また、このポリカーボネート樹脂の共重合組成は、[a] 4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンに由来する繰返し単位と、[b] 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルに由来する繰返し単位、および[c]



【0224】(3) 架橋ポリカーボネートの評価
上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性および耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

実施例8

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

実施例1で用いた2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて1, 3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル]ベンゼン112gを用い、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて4, 4'-ジヒドロキシスルホン8.5gおよび2-アリル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン10.5gを用いた他は実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を得た。

【0225】ここで得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ は、0.78デシリットル/gであった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した結果、3.5ppmおよび5.1ppmのアリル基に基づく吸収ピークと、1.7ppmの1, 3-ビス(2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル)ベンゼンに基づく

4, 4'-ジヒドロキシベンザルアセトフェノンに由来する繰返し単位とが、[a]:[b]:[c]=0.10:0.005:0.85であった。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得られたポリカーボネート樹脂に対し、実施例1の(2)と同様にして珪素化合物を反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。この架橋ポリカーボネート樹脂の赤外線吸収スペクトル分析の結果では、架橋させる前のポリカーボネート樹脂に認められたビニル基の伸縮に基づく 1620cm^{-1} の吸収が消失したことから、この架橋ポリカーボネート樹脂の化学構造は、下記のとおりであると認められた。

【0223】

【化109】

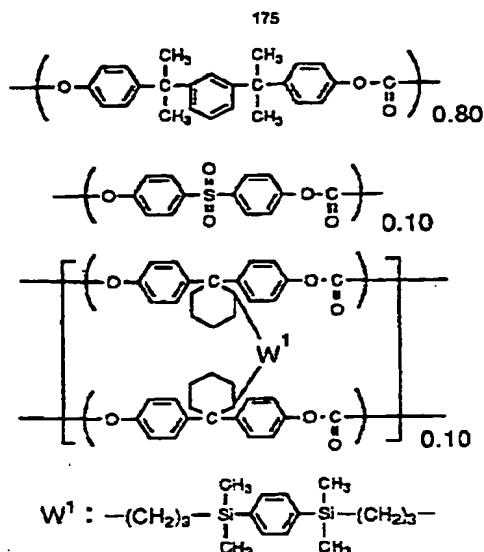
く吸収ピークおよび7~8ppmの全芳香族水素に基づく吸収ピークの強度比から、このポリカーボネート樹脂の共重合組成を算出した結果、[a] 1, 3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル]ベンゼンに由来する繰返し単位と、[b] 4, 4'-ジヒドロキシスルホンに由来する繰返し単位、および[c] 2-アリル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンに由来する繰返し単位とが、[a]:[b]:[c]=0.80:0.10:0.10であった。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得られたポリカーボネート樹脂に対し、実施例1の(2)と同様にして珪素化合物を反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。得られた架橋ポリカーボネート樹脂の化学構造は、下記のとおりであった。

【0226】

【化110】



【0227】 (3) 架橋ポリカーボネートの評価

上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

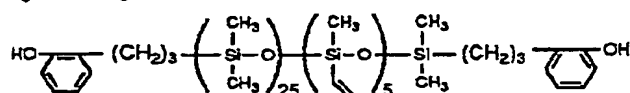
実施例9

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

実施例1で用いた2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて4, 4'-ジヒドロキシビフェニル12.3gおよび下記シリコン変性ビスフェノール10gを用いた他は、実施例1と同様にしてポリカーボネート樹脂を得た。

【0228】

【化111】



【0229】ここで得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ は、0.78デシリットル/gであった。また、¹H-NMRスペクトルを測定した結果、0ppmに上記シリコン変性ビスフェノールに基づく吸収ピークと、1.7ppmの2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに基づく吸収ピークおよび7~8ppmの全芳香族水素に基づく吸収ピークの強度比から、このポリカーボネート樹脂の共重合組成を算出した結果、[a] 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する繰返し単位と、[b] 4, 4'-ジヒドロキシビフェニルに由来する繰返し単位、

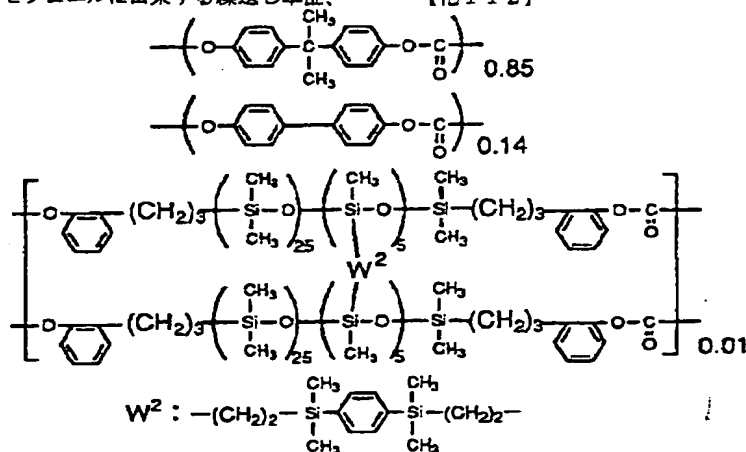
および[c] 上記シリコン変性ビスフェノールに由来する繰返し単位とが、[a] : [b] : [c] = 0.85 : 0.14 : 0.01であった。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得られたポリカーボネート樹脂に対し、実施例1の(2)と同様にして珪素化合物を反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。得られた架橋ポリカーボネート樹脂の化学構造は、下記のとおりであった。

【0230】

【化112】



【0231】(3) 架橋ポリカーボネートの評価
上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につ

き、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

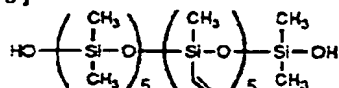
実施例10

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

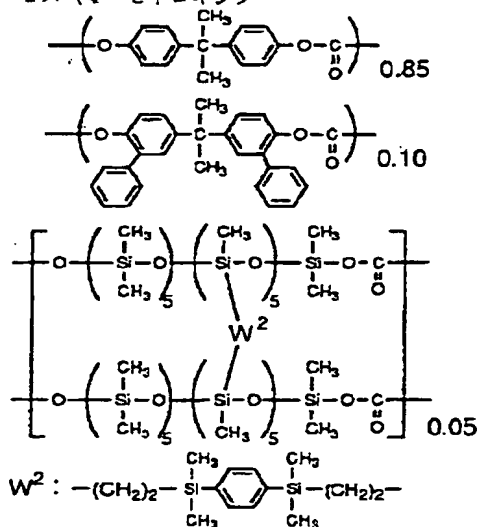
実施例1で用いた2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン16.7gおよび下記シリコン化合物20gを用いた他は、実施例1と同様にしてポリカーボネート樹脂を得た。

【0232】

【化113】



【0233】ここで得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ は、0.78デシリットル/gであった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した結果、0ppmに上記シリコン化合物に基づく吸収ピークと、1.7ppmの2, 2-ビス(4-ヒドロキシフ



【0235】(3) 架橋ポリカーボネートの評価

上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩

耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

実施例11

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

実施例1で用いた2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5.2gを用い、かつ、分子量調節剤として用いたp-tert-ブチルフェノールに代えて2-アリルフェノール11.8gを用いたほかは、実施例1と同様にしてポリカーボネート樹脂を

得た。エンル)プロパンに基づく吸収ピークおよび6.8ppmの2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに基づく吸収ピークの強度比から、このポリカーボネート樹脂の共重組成を算出した結果、

【a】2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する繰返し単位と、【b】2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する繰返し単位、および【c】上記シリコン化合物に由来する繰返し単位とが【a】:【b】:【c】=0.85:0.10:0.05であった。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得られたポリカーボネート樹脂に対し、実施例1の(2)と同様にして珪素化合物を反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。得られた架橋ポリカーボネート樹脂の化学構造は、下記のとおりであった。

【0234】

【化114】

得た。

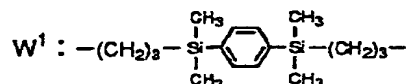
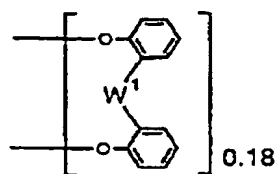
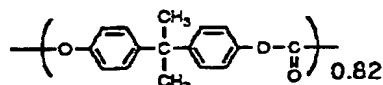
【0236】ここで得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ は、0.18デシリットル/gであった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した結果、3.5ppmと5.1ppmのアリル基に基づく吸収ピークと、1.7ppmの2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに基づく吸収ピークの強度比から、このポリカーボネート樹脂の共重組成を算出した結果、【a】2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する繰返し単位と、【b】2-アリルフェノールに由来する繰返し単位とが、【a】:【b】=0.82:0.18であった。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得られたポリカーボネート樹脂に対し、実施例1の(2)と同様にして珪素化合物を反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。得られた架橋ポリカーボネート樹脂の化学構造は、下記のとおりであった。

【0237】

【化115】



【0238】(3) 架橋ポリカーボネートの評価

上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

実施例12

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

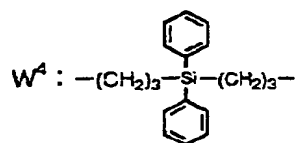
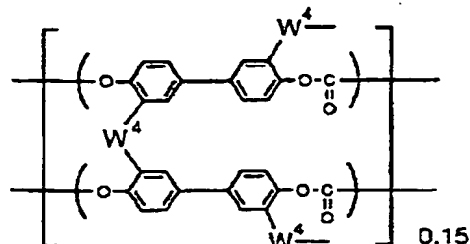
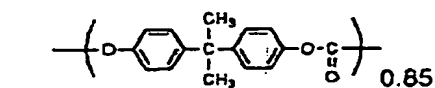
実施例2と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得たポリカーボネート樹脂0.5gに対し、実施例1の(2)と同様にして、ジフェニルシラン0.12gを反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。このようにして得られた架橋ポリカーボネート樹脂は、下記の構造を有するものであった。

【0239】

【化116】



【0240】(3) 架橋ポリカーボネートの評価

上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

実施例13

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

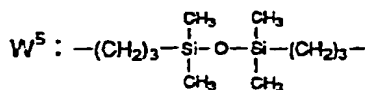
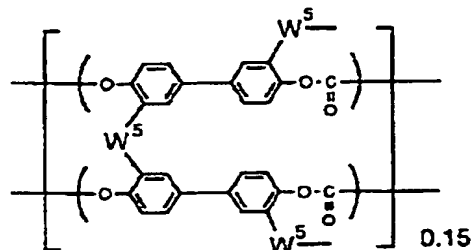
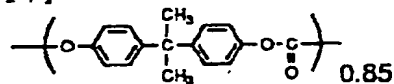
実施例2と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得たポリカーボネート樹脂0.5gに対し、実施例1の(2)と同様にして、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン0.09gを反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。このようにして得られた架橋ポリカーボネート樹脂は、下記の構造を有するものであった。

【0241】

【化117】



【0242】(3) 架橋ポリカーボネートの評価
上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

実施例14

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

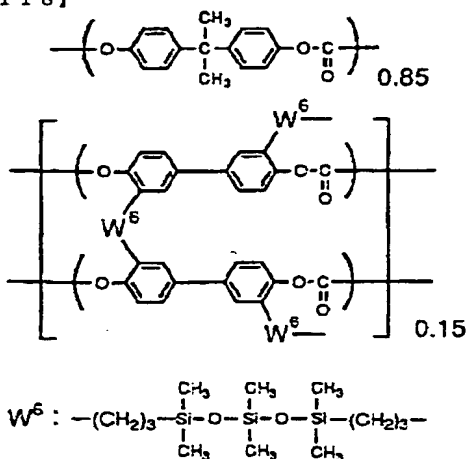
実施例2と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得たポリカーボネート樹脂0.5gに対し、実施例1の(2)と同様にして、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン0.14gを反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。このようにして得られた架橋ポリカーボネート樹脂は、下記の構造を有するものであった。

【0243】

【化118】



【0244】(3) 架橋ポリカーボネートの評価

上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

実施例15

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

実施例2と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

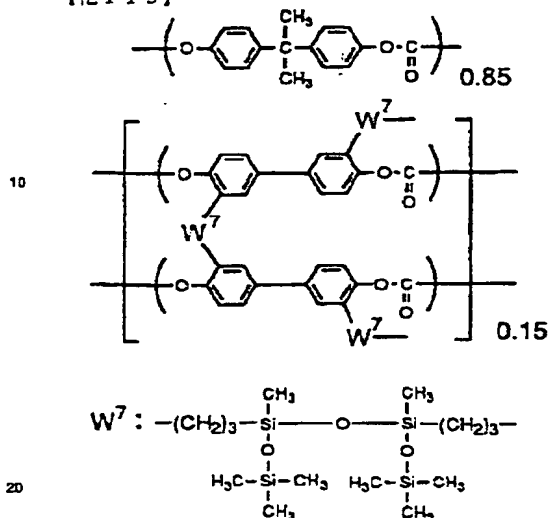
(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得たポリカーボネート樹脂0.5gに対し、実施例1の(2)と同様にして、1, 1, 1, 3, 5, 7, 7-オクタメチルトetraシロキサン0.195gを反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造し

た。このようにして得られた架橋ポリカーボネート樹脂は、下記の構造を有するものであった。

【0245】

【化119】



【0246】(3) 架橋ポリカーボネートの評価

上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

実施例16

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

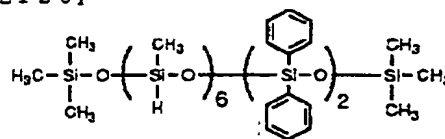
実施例2と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得たポリカーボネート樹脂0.5gに対し、実施例1の(2)と同様にして下記に示す珪素化合物0.045gを反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。

【0247】

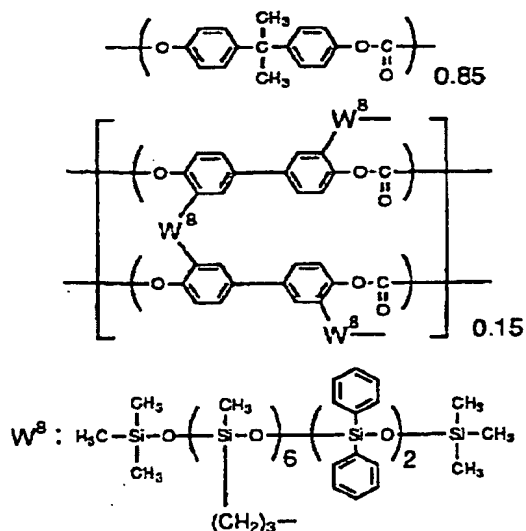
【化120】



【0248】このようにして得られた架橋ポリカーボネート樹脂は、下記の構造を有するものであった。

【0249】

【化121】



【0250】(3) 架橋ポリカーボネートの評価
 上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

実施例17

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

実施例2と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

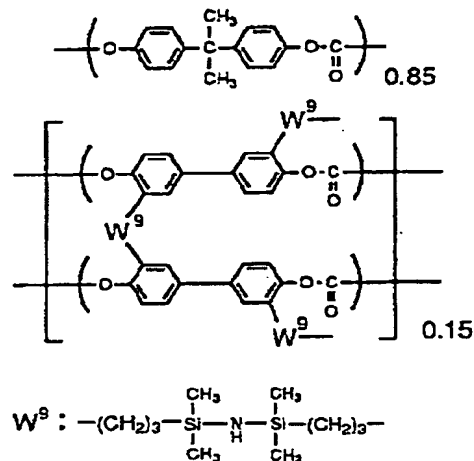
(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

上記(1)で得たポリカーボネート樹脂0.5gに対し、実施例1の(2)と同様にして、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン0.09gを反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。このようにして得られた架橋ポリカーボネート樹脂は、下記の構造を有するものであった。

【0251】

【化122】

20



30

【0252】(3) 架橋ポリカーボネートの評価
 上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

40 実施例18

(1) 炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の製造

実施例2と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。

(2) 架橋ポリカーボネート樹脂の製造

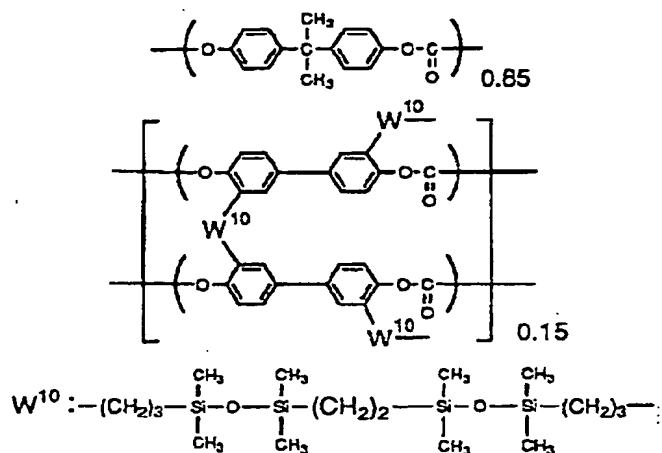
上記(1)で得たポリカーボネート樹脂0.5gに対し、実施例1の(2)と同様にして、1, 2-ビス(1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンイル)エタン0.095gを反応させ、架橋ポリカーボネート樹脂を製造した。このようにして得られた架橋ポリカーボネ

50

ート樹脂は、下記の構造を有するものであった。

【化123】

【0253】



【0254】(3) 架橋ポリカーボネートの評価
上記(2)で得られた架橋ポリカーボネート樹脂につ
き、実施例1の(3)と同様にして、透明性及び耐摩
耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

【0255】比較例1

前述の特開平4-29314号公報記載の実施例と同じ
方法により、ポリカーボネート樹脂を製造し、架橋処理
した後、得られた架橋ポリカーボネート樹脂の透明性及
び耐摩耗性の評価をした。すなわち、攪拌機と温度
計、ガス導入管および還流冷却器を備えた三つ口フラス
コに、乾燥窒素ガスを流しながら濃度48.5重量%の
水酸化ナトリウム水溶液53.7重量部、水230.8
重量部、2,2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェ
ニル)プロパン31.4重量部、1,1-ビス(4-
ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン27.3重量部を
仕込んで溶解した。この溶液を20℃に冷却し、攪拌し
ながらホスゲンガス26.2重量部を1時間かけて徐々
に導入した。ついで、濃度48.5重量%の水酸化ナト
リウム水溶液8.4重量部を加え、さらに反応停止剤と
してp-tert-ブチルフェノール0.61重量部を
加え、30℃で1時間重合反応を続けた。反応終了後、
塩化メチレン層を分離して塩酸酸性にした後、水洗して
溶存塩類を除去した。その後、塩化メチレンを蒸発して
固体を得た。この重合体の還元粘度は1.2デシリット
ル/gであった。

【0256】つぎに、このポリカーボネート樹脂0.5
gと、架橋剤としてペンタエリスリトールテトラキス
(3-メルカプトプロピオネート)0.05gおよびイ
ルガキュア907(チバガイギー社製)0.005g
とを、塩化メチレン5ミリリットルに溶解させた。この
溶液を厚み250ミクロンのポリエチレンテレフタレ
ートフィルムの上に、アプリケーションを用いてキャスト製
50

膜した。さらに、これを1時間風乾した後、120℃、
1mmHgにおいて12時間乾燥した。得られたサンプ
ルに、80w/cm²の高圧水銀灯を5秒間照射して、
架橋ポリカーボネート樹脂のフィルムを得た。このよ
うにして得られた架橋ポリカーボネート樹脂につき、前記
実施例1の(3)と同様に透明性及び耐摩耗性の評価
をした。結果を第1表に示す。

【0257】比較例2

上記比較例1において得られた架橋処理を施す前のポリ
カーボネート樹脂0.5gとアゾビスイソブチロニトリ
ル0.025gを、塩化メチレン5ミリリットルに加え
て溶解し、塗工液とした。この塗工液を、厚み250ミ
クロンのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、ア
プリケーターを用いてキャスト製膜した。つぎに、これ
を140℃において1時間加熱することにより、架橋反
応を行い、ついで、120℃、1mmHgにおいて12
時間乾燥することによって、架橋ポリカーボネート樹脂
フィルムを得た。このようにして得られた架橋ポリカー
ボネート樹脂につき、前記実施例1の(3)と同様に透
明性及び耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示
す。

【0258】比較例3

原料の二価フェノールとして2,2-ビス(4-ヒドロ
キシフェニル)プロパンを用いて製造した還元粘度0.
77デシリットル/gのポリカーボネート樹脂を、塩化
メチレンに溶解させた後、キャスト法により製膜した。

【0259】このようにして得られた架橋ポリカーボ
ネート樹脂につき、前記実施例1の(3)と同様に透明性
および耐摩耗性の評価をした。結果を第1表に示す。

【0260】

【表1】

第1表(1)

	透明性	摩耗量 (mg)
実施例 1	○	0. 8
実施例 2	○	0. 5
実施例 3	○	0. 6
実施例 4	○	0. 5
実施例 5	○	0. 6
実施例 6	○	0. 9
実施例 7	○	0. 9
実施例 8	○	0. 9
実施例 9	○	0. 6
実施例10	○	0. 7
実施例11	○	0. 9
実施例12	○	0. 5
実施例13	○	0. 6
実施例14	○	0. 7

【0261】

【表2】

第1表(2)

	透明性	摩耗量 (mg)
実施例15	○	0. 7
実施例16	○	0. 7
実施例17	○	0. 9
実施例18	○	0. 7
比較例 1	×	1. 5
比較例 2	×	1. 5
比較例 3	○	2. 1

【0262】実施例19

導電性基体としてアルミニウム金属を蒸着したポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを用い、その表面に、電荷発生層と電荷輸送層を順次積層して積層型感光層を形成した電子写真感光体を製造した。電荷発生物質としてオキシチタニウムフタロシアニン0.5重量部を用い、バインダー樹脂としてはブチラール樹脂0.5重量部を用いた。これらを溶媒の塩化メチレン19重量部に加え、ボールミルにて分散し、この分散液をパーコーターにより、前記導電性基体フィルム表面に塗工し、乾燥させることにより、膜厚約0.5ミクロンの電荷発生層を形成した。

【0263】つぎに、電荷輸送物質として4-ジベンジルアミノ-2-メチルベンズアルデヒド-1,1-ジフェニルヒドラゾン0.5gを用い、バインダー樹脂として前記実施例1の(1)で得られた炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂0.5gと、珪素化合物として1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン0.065gを用いた。これに、触媒として白金-シクロピニルメチルシロキサン錯体0.002gのキシレン溶液(白金濃度3.5重量%)と溶媒の塩化メチレン5ミリリットルに加えて溶解させ、塗工液とした。この塗工液をアプリケーターにより、上記電荷発生層の上に塗布し、乾燥させた。つぎに、この塗膜に、120℃、常圧、4時間の加熱処理を施し、塗膜中の炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂の架橋反応を行った。このようにして、塩化メチレン不溶成分(架橋ポリカーボネート樹脂)を含有する厚さ約20ミクロンの電荷輸送層を形成し、ひきつづいて120℃、1mmHgで12時間乾燥した。この電荷輸送層の形成の過程において、その塗工液の塗布、乾燥、架橋に至るまで、ポリカーボネート樹脂の結晶化による透明性の低下は見られなかった。

【0264】ついで、このようにして得られた電子写真感光体の電子写真特性の評価を行った。その評価試験装置としては、株式会社川口電機製作所製の静電気帯電試験装置EPA-8100を用い、-6kVでコロナ放電を行った際の初期表面電位、10ルクス光照射から5秒後の残留電位、半減露光量($E_{1/2}$)の測定を行った。これらの測定結果を第2表に示す。また、この電子写真感光体の耐久性を評価するため、感光層の耐摩耗性試験を実施した。試験機としては、スガ試験機株式会社製のスガ摩耗試験機NUS-ISO-3型を用い、摩耗試験の条件として、500gの荷重をかけた摩耗紙(粒径3 μ mのアルミナ粒子を含有)を感光層表面と接触させて2000回の往復運動を行い、重量減少量の測定をした。この結果を第2表に示す。

【0265】実施例20～36

電荷輸送層のバインダー樹脂として、実施例2～18に記載の炭素-炭素不飽和結合を有するポリカーボネート樹脂と分子内に2つ以上の珪素-水素結合を持つ化合物

の組合せをそれぞれ使用した他は、いずれも実施例19と同様にして、電子写真感光体を製造し評価した。これから評価結果を第2表に示す。

【0266】比較例4

導電性基体と電荷発生層の構成および電荷輸送層の電荷輸送物質は実施例1と同一物質を同量で用い、電荷輸送層のバインダー樹脂として、前記比較例1において製造した未架橋ポリカーボネート樹脂0.5gおよび架橋剤を記載順にそれぞれ0.05g、0.005gを塩化メチレン5ミリリットルに溶解して塗工液とし、架橋条件を80w/cm²の高圧水銀灯による5秒間の照射とした他は、実施例19と同様にして、電子写真感光体を製造し評価した。その結果を第2表に示す。

【0267】比較例5

上記比較例4における架橋剤に代えてアゾビスイソプロピロニトリル0.025gを用い、さらに架橋条件を140℃、1時間とした他は、実施例19と同様にして、電子写真感光体を製造し評価した。その結果を第2表に示す。

【0268】比較例6

電荷輸送層のバインダー樹脂として、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを原料とするポリカーボネート樹脂(還元粘度;0.77デシリットル/g)を使用した他は、実施例19と同様にして、電子写真感光体を製造し評価した。その結果を第2表に示す。

【0269】

【表3】

第2表(1)

	初期表面電位 (V)	残留電位 (V)	感度(半減電光量) (Lux・cm)	摩耗量 (mg)
実施例19	-751	-3	0.75	0.7
実施例20	-749	-2	0.73	0.5
実施例21	-752	-4	0.77	0.6
実施例22	-739	-3	0.76	0.6
実施例23	-754	-2	0.74	0.6
実施例24	-755	-3	0.76	1.0
実施例25	-753	-3	0.78	1.1
実施例26	-739	-6	0.78	0.8
実施例27	-762	-4	0.75	0.7
実施例28	-755	-5	0.78	0.6
実施例29	-748	-4	0.77	1.0
実施例30	-742	-4	0.74	0.6
実施例31	-762	-4	0.74	0.7
実施例32	-757	-3	0.78	0.8

【0270】

【表4】

第2表(2)

	初期表面電位 (V)	残留電位 (V)	感度(半減露光量) (Lux・cm)	摩耗量 (mg)
実施例33	-760	-5	0.76	0.8
実施例34	-751	-5	0.76	0.8
実施例35	-743	-2	0.79	1.0
実施例36	-747	-3	0.77	0.7
比較例4	-657	-33	1.43	1.8
比較例5	-621	-53	1.66	1.5
比較例6	-764	-3	0.85	2.0

【0271】

【発明の効果】本発明の方法によれば、電気機器や電子機器、自動車部品、コート材、塗料などの分野において有用性の高い架橋ポリカーボネート樹脂を、架橋工程においてポリカーボネート樹脂の劣化を招く分子切断や化学変化を伴うことのない、分子内に2つ以上の珪素-水素結合を有する珪素化合物によるポリカーボネート樹脂中の炭素-炭素不飽和結合のヒドロシリル化により架橋

することによって、光学的性質および機械的性質とくに耐摩耗性に優れた架橋ポリカーボネート樹脂を製造することができる。

【0272】また、本発明の電子写真感光体は、感光層のバインダー樹脂として上記架橋ポリカーボネート樹脂を用いていることから、とくに感光層表面の耐摩耗性が向上し、耐久性に優れている。